ANNALEN

DER

PHARMACIE.

Band VI.

Herausgegeben

von

Rudolph Brandes, Philipp Lorenz Geiger

und

Justus Liebig.

Heidelberg.

Universitäts-Buchhandlung von C. F. Winter.

1833.

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des VI. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber die Chinasäure und einige ihrer Verbindungen; von M. S. Baup 1

Ueber die Zusammensetzung der Chinasäure; von J. Liebig 14

Untersuchung über die elementare Zusammensetzung mehrerer näheren Bestandtheile der Vegetabilien; von J. Pelletier 21

Ueber die Zusammensetzung des Narcotins und Piperins; von J. Liebig 35

Ueber Löslichkeit und Aechtheit des Sandelroths; von Apoth. Voget in Heinsberg 38

Fortgesetzte Versuche über Atropin; von Geiger und Hesse (s. Bd. V. S. 81) 44

Analyse des Atropins; von J. Liebig 66

Ueber die Darstellung des Atropins in weiſsen Krystallen; von Mein 67

Ueber den Stickstoffgehalt der organischen Basen; von J. Liebig 73

Ueber das Asparamid (Asparagin des Hrn. Robiquet) und die Asparamidsäure, von Boutron-Charlard und Pelouze 75

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber Verbreitung der Theekultur, des Theeverkehrs und Theeverbrauchs; von C. Ritter 88

Bemerkungen über die Bertramwurzel der Apotheken; von Prof. Dierbach 108

Bemerkungen über einige Arzneipflanzen auf verschiedenen Inseln der Südsee; von G. Bennet 113

Seite

Dritte Abtheilung.

Arzneiformeln, Therapie und Toxikologie.

Concentrirte Gelatina — Saccharolate und Formeln zu verschiedenen Heilmitteln, denen sie zur Grundlage dienen, von E. Mouchon 116
Eau anticholerique de Duboc 122
Unguentum Matris 123
Anwendung des Brechweinsteins bei Diabetes . . . . . —
Liquor Kali caustici, gegen Geschwüre 124
Vergiftung durch Salpeteräther 125

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die gegenseitige Einwirkung der Phosphorsäure und des Alkohols; von Pelouze 129
Auszug aus dem von Dumas erstatteten Berichte über Pelouze's Abhandlung 146
Ueber die Zusammensetzung der Weinphosphorsäure; von J. Liebig 149
Ueber die Weinschwefelsäure und zwei neue ähnliche Säuren; von G. Magnus 152
Ueber die Constitution organischer Zusammensetzungen; von J. J. Berzelius 173
Ueber die Valeriansäure und ihre Verbindungen; von J. B. Trommsdorff 176
Ueber das Kreosot und dessen Zusammensetzung 202
Ueber die Modificationen des Stärkmehls und Gummis durch Säuren; von Biot und Persoz 209

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Die Verbreitung der Theekultur und des Theeverbrauchs, von C. Ritter (Forts. der S. 108 abgebrochenen Abhandlung.) 215
Ueber den Paraguaythee; von A. von St. Hilaire 234

Seite

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Genera plantarum florae germanicae, iconibus illustrata ab *T. F. L. Nees ab Esenbeck.* Fasc. I. 237

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber zwei organische Säuren, welche in Mineralwasssern vorkommen; von J. Berzelius 241

Ueber die vegetabilischen Substanzen, welche sich dem Kampfer nähern, und über einige ätherische Oele; von M. J. Dumas 245

Ueber die Zusammensetzung einiger organischer Substanzen; von Blanchet und Sell 259

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Einiges über Folia Sennae, besonders über Folia Sennae d'Aleppo; von Fried. Bassermann 313

Ueber eine mir unter dem Namen China regia falsa zugekommene Chinarinde; von Friedr. Nees v. Esenbeck . . 318

Die Paraguatan oder Paraguata, eine färbende Chinarinde vom Orinocko 320

Bemerkungen über mehrere Arten von Lavendel; vom Prof. Dierbach 322

Ueber einige indische Farbepflanzen 332

Beschreibung der Huaco oder Guaco, eine berühmte Liane gegen Gifte, angewandt gegen die Cholera; von J. J. Virey 338

Vipern in Steiermark 341

Dritte Abtheilung.

Arzneiformeln, Therapie und Miscellen.

Anwendung der narkotischen Pflanzen im höchst wirksamsten Zustande und leichtester Aufbewahrung, von C. Bischoff 341

Seite
Extractum Elaterii 343
Naphtha mercurialis . . . . —
Cuprum ammoniatum . . . . —
Argentum nitricum . . . . —
Bereitung der isländischen Moosgallerte und einiger andern Flüssigkeiten aus bittern Pflanzen 344
Unguentum Argenti nitrici 345
Merkurialpflaster . . . . —
Blasentaſſt 346
Ruspinis Stypticum 347
Die weiſse Seife, ein wirksames Heilmittel bei Verbrennungen; von Dr. Reisig 347
Senega als Heilmittel bei Augenkrankheiten 348
Cynara Scolymus gegen Rheumatismen 349
Ueber die Wirkungen des Strychnins bei endermischer Anwendung 350
Arzneiliche Zubereitungen von Schnecken; von E. Mouchon 353
Der Xereswein 357
Der Agraz 360
Notiz über die Fabrikation des chinesischen Papiers . . . . . —

ANNALEN DER PHARMACIE.

VI. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Chinasäure und einige ihrer Verbindungen;

von

M. S. Baup.

Gelesen in der Gesellschaft zur Verbreitung der Naturwissenschaften.

(Annales de Chimie et de Physique. Tome 57. Sept. 1832.)

Obgleich die Chinasäure seit ziemlich langer Zeit als eine eigenthümliche Säure erkannt ist, so ist sie doch bis zu den letzt vergangenen Jahren nur sehr wenig studirt worden. Den Untersuchungen der Herren Henry und Plisson verdankt man die Kenntniſs der vorzüglichsten von dieser Säure gebildeten Salze und die erste Analyse derselben. Neuerdings hat Herr Liebig in einer wichtigen Abhandlung über die organische Chemie eine neue Analyse derselben gegeben.

Vor einiger Zeit stellte ich Untersuchungen an, in der Absicht, einen Theil der zahlreichen Lücken auszufüllen,

welche sich damals in der Geschichte dieses Körpers befanden. Ich werde hier einige Resultate daraus mittheilen, und um Wiederholungen zu vermeiden nur dasjenige aus meiner Arbeit ausheben, was entweder bis jetzt noch nicht bekannt ist, oder was ich nicht übereinstimmend mit den bis jetzt bekannt gewordenen Thatsachen fand.

Chinasäure.

In allen chemischen Abhandlungen liest man, daſs Vauquelin diese Säure 1806 entdeckt habe. Indessen ist es der Gerechtigkeit angemessen, daran zu erinnern, daſs dieselbe schon 1790 als ein *Acidum sui generis* von Hofmann, Apotheker in Leer, erkannt wurde (Crells chemische Annalen 1790. 2. 314.). Dieser Chemiker hatte das schon vor ihm von Hermbstädt und andern gesehene Kalksalz der Chinarinden untersucht, die Säure daraus isolirt, krystallisirt erhalten und da er fand, daſs sie verschieden von den damals bekannten vegetabilischen Säuren war, sie Chinasäure genannt.

Das einfachste und beste Verfahren zur Bereitung dieser Säure scheint mir folgendes: Man zersetzt $6\frac{1}{5}$ Theile sehr reinen chininsauren Kalk durch 1 Theil mit hinreichender Menge Wasser verdünnter Schwefelsäure, scheidet den schwefelsauren Kalk ab, und verdampft, indem man, wenn die Flüssigkeit anfängt Syrupdicke zu bekommen, die Wärme sehr ermäſsigt; man beendigt das Abdampfen in einer Trockenkammer, oder an freier Luft, wenn die Temperatur derselben hoch genug ist. Zur Abscheidung der letzten Portion schwefelsauren Kalks läſst sich Alkohol nicht gut anwenden, weil dieser mit der Chinasäure eine Verbindung eingeht, welche dieselbe fast gänzlich unkrystallisirbar macht; zuletzt muſs sie durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden, wobei ich noch bemerke, daſs Bewegung, oder oft nur ein einziger Stoſs an eine sehr concentrirte Lösung dieser

Säure einen körnigen oder pulverigen Absatz erzeugt, weſs-halb man also alles Bewegen vermeiden muſs, wenn man wohlausgebildete und etwas voluminöse Krystalle erhalten will.

Die Herren Henry und Plisson fanden die Chinasäure folgendermaſsen zusammengesetzt: (Journ. de Pharmac. XV. p. 395.)

Kohlenstoff	34,4320
Wasserstoff	5,5602
Sauerstoff	60,0078
	100,0000

und drückten sie durch die Formel 2C 4H 3O aus, welche aber keineswegs mit deren Sättigungs-Capacität übereinstimmt.

Herr Liebig, welcher die an Kalk gebundene Säure analysirte, gab die folgende Zusammensetzung dafür an:

Mittel aus 2 Versuchen.		Berechnet.		
C	46,193	15 At.	11,4656	46,13
H	6,101	24 »	1,4975	5,98
O	47,706	12 »	12,0000	47,89
	100,000		24,9631	100,00

Die Analyse, welche ich von der Chinasäure, auch als wasserhaltigen chinasauren Kalk, oder als basisches chinasaures Kupfer, auf die gewöhnliche Art mit Kupferoxyd anstellte, gab mir Resultate, welche so gut mit der Untersuchung mehrerer chinasaurer Salze und mit der Theorie übereinstimmen, daſs ich glaubte, unmittelbar die berechneten Zahlen statt der gefundenen hersetzen zu dürfen:

C 15 At.		11,250	50,000	od. 50 Kohlenstoff
H 20 »	(= 10 doppelten)	1,250	5,556	50 Wasser
O 10 »		10,000	44,444	
		22,500	100,000	100

Ohne erklären zu wollen, auf welche Weise die Elemente, welche diesen Körper bilden, untereinander vereinigt

sind, will ich blos bemerken, daſs die Chinasäure (sowohl nach meiner als nach Herrn Liebig's Analyse) denjenigen Kohlenstoff-haltigen Säuren angereiht werden muſs, welche den Wasserstoff und Sauerstoff in einem zur Bildung von Wasser geeigneten Verhältnisse enthalten, wie es z. B. bei der Essigsäure der Fall ist, und daſs sie wie letztere als ein Kohlenstoffhydrat betrachtet werden könnte.

Wenn meine Analyse dieser Säure und die, welche Hr. Prout von der Holzſaser (bei 150 — 177° C. getrocknetes Buchsbaumholz) machte, genau sind, so wären die Chinasäure und die Holzſaser ein neues Beispiel isomerischer Körper von auſserordentlich verschiedenen Eigenschaften.

Die krystallisirte Chinasäure ist nicht wasserfrei, sondern enthält Wasser, welches die trocknen chinasauren Salze nicht enthalten; aus der Quantität von Kohlensäure, welche dieselbe aus einem unauflöslichen Carbonat entbinden kann, (1 Gramm Säure in kleinen Krystallen liefert 58,4 bis 58,8 Kubik-Centimetre trocknes Gas bei 0° und 0,76 Metres) fand ich, daſs sie 1 Atom enthält, welches sie weder in trockner Luft, noch durch Einwirkung von Wärme verliert.

Chinasäure, krystallisirte oder wasserhaltige.

Wasserfreie Chinasäure	1 Atom		22,500	95,238
Wasser — —	1 »		1,125	5,762
			23,625	100,000
oder	Kohlenstoff	47,619		
	Wasserstoff	5,820		
	Sauerstoff	46,561		
		100,000		

Das Atomgewicht der wasserfreien Chinasäure, sey sie nun an Wasser gebunden — oder in trocknen chinasauren Verbindungen enthalten, wäre demnach = 22,5 (Sauerstoff

Digitized by Google

= 1), und wenn man anstatt, wie ich gethan, genauer Multipelzahlen (?? d. R.), die Zahlen von Berzelius nimmt, = 22,713, oder 2271,370 (Sauerstoff = 100).

Chinasaure Salze.

In den neutralen chinasauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Base, wie 10 zu 1, und 100 Theile wasserfreier Säure neutralisiren eine Quantität Basis, welche 4,444 Sauerstoff enthält.

Chinasaures Natron.

Man kann dieses Salz sehr gut durch Sättigen von kohlensaurem Natron (anstatt Aetznatrons, wie es anderwärts angegeben ist) mit reiner, oder krystallisirter Chinasäure, und freiwilliges Verdunsten der Lauge darstellen. Der Geschmack des reinen Salzes ist nicht bitter, und es löst sich in der Hälfte seines Gewichts Wasser bei 15°. Das chinasaure Natron ist nicht wasserfrei, wie man es gaubte; sondern enthält 4 Verhältnisse Krystallwasser, und seine Zusammensetzung ist:

Säure	72,581	84,906	100
Natron	12,903	15,094	17,777
Wasser	14,516		
	100,000	100,000	

Neutrales und saures chinasaures Kali und Ammoniak konnte ich nicht krystallisirt erhalten.

Chinasaurer Kalk.

Dieses natürlich vorkommende und in einigen Chinasorten in ziemlicher Menge enthaltene Salz krystallisirt in rhomboidalen Blättchen von ungefähr 78° und 112°, welche oft durch Abstumpfung der beiden spitzen Winkel sechseckig werden; die Krystalle lassen sich leicht in glänzende Blättchen zertheilen.

Der chinaſaure Kalk löſt ſich bei 16° in 6 Theilen Waſſer und ſeine Löſlichkeit nimmt ſchnell mit der Temperatur zu oder ab. Er enthält 10 Verhältniſſe Waſſer und in 100 Theilen:

Säure	60,403	86,539	100
Kalk	9,396	13,461	15,555
Waſſer	30,201		
	100,000	100,000	

Nach Hrn. Liebig: Säure 62,93, Kalk 8,87, Waſſer 28,20.

Wenn es, wie dieſer geachtete Chemiker bemerkt, auſser Zweifel iſt, daſs man bei der Zerſetzung des chinaſauren Kalks in einer Röhre kohlenſauren Kalk als Rückſtand erhält, ſo iſt es nicht minder wahr, daſs, wenn man die Verbrennung in einem Platintiegel bei hinreichender Hitze macht, wie es die Herren Henry und Pliſſon gethan zu haben ſcheinen, ſie kauſtiſchen Kalk als Rückſtand bekommen konnten. So z. B. erhielt ich aus einem klein kryſtalliſirten waſſerhaltigen chinaſauren Kalk 9,370 bis 9,397 p. Ct. kauſtiſchen Kalk.

Der chinaſaure Kalk, welchen Herr Liebig zu ſeiner Analyſe verwandte, ſcheint nicht hinlänglich trocken geweſen zu ſeyn und hierin liegt, wie ich glaube, die Haupturſache der Differenz unſerer Reſultate. Es iſt übrigens auſserordentlich ſchwer, wenn nicht unmöglich, die letzte Menge Kryſtallwaſſer aus dieſem Salze auszutreiben, wie auch bei einigen andern. Ich konnte ſelbſt bei einer Hitze von 130° nicht mehr als 29,40 bis 29,56 p. Ct. austreiben, wobei manchmal das Salz anfing ſich gelb zu färben; ich muſste mir hier, wie in andern Fällen, zur genauen Schätzung des Kryſtallwaſſers damit helfen, daſs ich es mit der proportionalen Menge der in dieſen chinaſauren Salzen gefundenen Baſe in Uebereinſtimmung zu bringen ſuchte.

Die Schwierigkeit, sich auf dem Wege des Handels chinasauren Kalk zu verschaffen, veranlaſst mich, ein einfaches und billiges Verfahren vorzuschlagen, um ihn im Groſsen als Nebenprodukt bei der Fabrikation des schwefelsauren Chinins zu erhalten. Man macerirt gelbe China mit einer hinreichenden Menge kalten Wassers, gieſst nach 2 — 3 Tagen die Flüssigkeit ab, schlägt mit Kalkmich das rohe Chinin daraus nieder und sondert dieses ab; nun setzt man eine neue Quantität Kalkmilch im Ueberschuſs zu und scheidet den zweiten Niederschlag ab, welchen man als unnütz wegwirft und dampft ab. Wenn man will, kann man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure sättigen, ehe man abdampft, und wenn es nöthig ist, von dem entstandenen schwefelsauren Kalk abgieſsen. Die bis zur Consistenz eines dicken Syrups verdampfte Flüssigkeit erstarrt in der Kälte nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse, die man nur mit ein wenig kaltem Wasser anrührt, auspreſst, und dann leicht durch Kohle oder wiederholtes Umkrystallisiren reinigt. Nach dieser ersten, zum vorgesetzten Zweck hinreichenden Maceration der Chinarinde, kann man dieselbe durch die geeigneten Mittel zur Gewinnung des Chinins weiter behandeln.

Der

Chinasaure Strontian

scheint mir mit dem Kalksalz isomorph zu seyn; an der Luft verwittert er schnell und bekommt ein perlmutterartiges Ansehen, wodurch er sich leicht vom Kalksalze unterscheidet, welches an der Luft unveränderlich ist; auch ist er leichter löslich, als letzteres, denn er braucht bei 12° nur 2 Theile und in der Hitze noch viel weniger Wasser zu seiner Lösung. Er enthält ebenfalls 10 Verhältnisse Wasser, wovon 3 beim Verwittern weggehen. Er enthält:

Säure	55,901	77,586	100
Strontian	16,149	22,414	28,888
Waſser	27,950		
	100,000	100,000	

Chinasaurer Baryt.

Man erhält dieses Salz vollkommen neutral durch Sättigen einer Auflösung der Chinasäure mit kohlensaurem Baryt. Ich erhielt es immer in Form von durch die Vereinigung zweier spitzen Pyramiden gebildeter Dodecaeder, nie in spitzen Octaedern, wie es die Herren Henry und Plisson beschreiben. Es verwittert nicht an der Luft, enthält 6 Verhältnisse Krystallwasser und in 100 Theilen:

Säure	58,064	70,312	100
Baryt	24,516	29,688	42,222
Waſser	17,420		
	100,000	100,000	

Chinasaures Kupfer.

Man verwechselte bisher unter diesem Namen zwei von einander ganz verschiedene Salze. Das neutrale, welches immer, wie alle Kupfersalze, eine geringe saure Reaction zeigt, krystallisirt in blaſs-blauen, verwitternden Nadeln; das andere, basische, in kleinen grünen, an der Luft unveränderlichen, Krystallen.

Man erhält das erstere durch Zusammenbringen einer Lösung von Chinasäure mit kohlensaurem oder reinem Kupferoxyd, indem man die Säure immer ein wenig vorwalten läſst, und wenn beim Abdampfen sich ein grünliches Salz abscheiden sollte, dieses sogleich entfernt. Durch Erkälten, oder freiwilliges Verdampfen an der Luft, erhält man das Salz krystallisirt. Um es recht rein zu erhalten, löst man es wieder

in einer geringen Menge mit Chinasäure schwach angesäuerten Wassers, krystallisirt nun und bringt die erhaltenen Krystalle, nachdem man sie mit etwas kalten Wasser gewaschen hat, einige Zeit auf Flieſspapier unter eine etwas feucht gemachte Glocke. Eine kalt bereitete Lösung dieses neutralen Salzes zersetzt sich bald, wie es scheint, ohne andere Ursache, als die geringe Löslichkeit des dabei entstehenden basischen Salzes. Diese theilweise Zersetzung wird durch Wärme beschleunigt und um dieselbe zu vermeiden, muſs man einen kleinen Ueberschuſs von Säure in der Lösung, welche man krystallisiren lassen will, haben, woher denn auch die Schwierigkeit rührt, dieses Salz vollkommen rein zu erhalten.

Das neutrale chinasaure Kupfer stellt blätterig-nadelförmige, blaſsblaue, an der Luft verwitternde und dabei $\frac{2}{5}$ ihres Krystallwassers verlierende Krystalle dar. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in beinahe 3 Theilen Wasser. Es enthält 5 Verhältnisse Wasser und in 100 Theilen:

Säure	67,925	81,818	100
Kupferoxyd	15,094	18,182	22,222
Wasser	16,981		
	100,000	100,000	

Basisch – chinasaures Kupfer

erhält man direkt durch Erwärmen einer verdünnten Auflösung von Chinasäure mit einem Ueberschuſs von kohlensaurem oder reinem Kupferoxyd, oder durch Zersetzung eines chinasauren Salzes mit essigsaurem, nicht aber schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupfer.

Es stellt sehr kleine, glänzende, schön grüne und an der Luft unveränderliche Krystalle dar, löst sich bei 18° in 1150 bis 1200 Theilen Wasser, noch mehr in siedendem Wasser und das Salz krystallisirt während und nach dem

Digitized by Google

Erhalten heraus. Seine Zusammensetzung ist ziemlich merkwürdig:

Säure	57,931	67,742	100
Kupferoxyd	27,586	32,258	47,619
Wasser	14,483		
	100,000	100,000	

In diesem irregulären basischen Salze sind die Säure und das Wasser jedes = 7/15 von der Säure und dem Wasser des neutralen Salzes. Das Wasser verhält sich darin, wie in dem neutralen Salze, zur Säure wie 1 zu 4, und der Sauerstoff der Base ist 1/8 von der ganzen Quantität der im Salze enthaltenen, oder er verhält sich zu dem der Säure und des Wassers, wie 1 zu 7. (In dem neutralen Salze ist er 1/16, oder wie 1 zu 15.) Der Sauerstoff des Wassers verhält sich zu dem der Säure = 1 : 2, und dasselbe Verhältniſs findet zwischen dem Wasserstoff des Wassers und dem der Säure statt.

Chinasaures Blei.

Eine Auflösung von chinasaurem Blei krystallisirt nur bei einer so starken Concentration, daſs es sehr schwer hält, die nadelförmigen Krystalle aus der dicken Mutterlauge rein zu bekommen. Ein Theil einer solchen Masse ward getrocknet, gepulvert und dann in einer etwas gewärmten Stube so lange an die Luft gesetzt, bis es nicht mehr an Gewicht verlor. In diesem Zustande enthielt es 2 Verhältnisse Wasser und bestand aus:

Säure	58,065	61,644	100
Bleioxyd	36,128	38,356	62,222
Wasser	5,807		
	100,000	100,000	

Basisch chinasaures Blei.

Man weiſs, daſs man zur Bereitung dieses Salzes nur eine Lösung von basisch essigsaurem Blei mit der eines chinasauren Salzes, z. B. des Natron, oder besser des Ammoniaksalzes zu vermischen braucht. Ich muſs hierbei bemerken, daſs, da das basich chinasaure Blei in dem essigsauren Blei löslich ist, man von dem letzteren nicht mehr zufügen darf, als gerade nöthig ist; es wäre selbst besser, nicht vollständig niederzuschlagen. Ebenso hat dieses Salz, wegen der groſsen Menge in seine Zusammensetzung eingehenden Bleioxydes, eine groſse Tendenz Kohlensäure, schon durch bloſses Aussetzen an die Luft, anzuziehen. Man muſs es daher, sobald es gut ausgewaschen ist, so viel als möglich von der Luft entfernt halten, es zwischen Flieſspapier pressen und das Trocknen entweder unter der Luftpumpe, oder unter einer Glasglocke über gebranntem Kalk oder Schwefelsäure beendigen. Dieses Salz scheint sich auch zu bilden, wenn man die Lösung des neutralen chinasauren Blei's mit Bleioxyd einige Zeit zusammen in Berührung läſst.

Es sind einige Vorsichtsmaaſsregeln nöthig, wenn man dieses Salz mit allem zu seiner Zusammensetzung gehörigen Hydratwasser erhalten will; denn es verliert schon einen Theil desselben durch Berührung mit wenig feuchter Luft. Da ich nicht ganz zufrieden mit meinen in dieser Hinsicht angestellten Versuchen bin, so beschränke ich mich darauf, hier blos die Zusammensetzung des entwässerten Salzes zu geben. Sie ist:

Säure	27,273	100
Bleioxyd	72,727	266,666

Man sieht, daſs dieses Salz nicht vierfach basisch ist, sondern daſs die Säure $^1/_{30}$ von der des neutralen Salzes ausmacht. In dem wasserhaltigen Salze scheint mir der Sauer-

stoff der Base 1/7 von der ganzen Menge des im Salze enthaltenen Sauerstoffs zu seyn, oder mit andern Worten, sich zu dem der Säure und des Wassers zusammengenommen, wie 1 : 6 zu verhalten; ich kann dieſs übrigens, bevor ich einen neuen Versuch angestellt habe, nicht verbürgen.

Bei einem Versuche, welchen Hr. Liebig in der oben angeführten Abhandlung mittheilt, erhielt derselbe von 0,862 Grm. basisch chinasaurem Blei durch Behandlung mit Schwefelsäure 0,848 Grm. schwefelsaures Blei. Es wurde aus diesem einzigen Versuche keine Folgerung gezogen; ich führe ihn jedoch als eine Bestätigung der von mir gegebenen Zusammensetzung an, denn wenn man das mit der Schwefelsäure verbundene Bleioxyd auf das basisch chinasaure Bleioxyd zurückberechnet, so findet man in der That 72,48 p. Ct., welches Resultat ziemlich übereinstimmend ist, besonders, wenn man die geringe Menge Kohlensäure in Rechnung bringt, welche dieses Salz enthielt.

Chinasaures Silber.

Eine Lösung von chinasaurem Silber gab mir beim gelinden Verdampfen unter Ausschluſs des Lichts oder unter der Luftpumpe ein wasserfreies, sehr weiſses, sich zur kugelförmigen oder warzenförmigen Gestalt hinneigendes Salz. Beim Erhitzen schmilzt es bald, bläht sich auf und hinterläſst nach Ausstoſsung vieler Dämpfe das Silber in metallischem Zustande. Es ist zusammengesetzt aus:

Säure	60,811	100
Silberoxyd	39,189	64,444
	100,000	

Chinasaures Cinchonin

ist bei 15° in der Hälfte seines Gewichts Wasser löslich und enthält 4 Verhältnisse Krystallwasser.

Digitized by Google

Dieses Salz erleidet durch Alkohol eine theilweise Zersetzung. Löst man es heiſs in einer Quantität Alkohol, die nicht hinreicht, es nach dem Erkalten aufgelöst zu behalten, so setzen sich glänzende, ungefärbte, kurze, zusammengedrückte Prismen ab, die 4 oder 6 Flächen haben; die abgestumpft sind und sowohl in trockner, als erwärmter Luft unveränderlich zu seyn scheinen. Dieselben Krystalle werden nach ziemlich langer Zeit vollkommen undurchsichtig; ich habe nicht ausgemittelt, ob die Ursache davon darin liegt, daſs der Alkohol nach und nach durch Wasser ersetzt wird, oder daſs sich die Krystallform der Molecüle ändert u. s. w. Wie dem nun sey, die durchsichtigen Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser und sind sogar an feuchter Luft zerflieſslich. In dem einen, wie in dem andern Fall, scheidet sich ein wenig Cinchonin ab und nur, wenn man die Menge des Wassers mehrmals gröſser, als das Volum des Salzes nimmt, scheidet sich dasselbe aus der anfangs klaren Flüssigkeit in sehr kleinen Krystallen langsam ab. Die Auflösung dieses Salzes bläuet das rothe Lackmuspapier, während die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher es krystallisirte, das blaue Lackmuspapier röthet.

Chinasaures Chinin

ist bei 11° in 3½ Theilen Wasser und in 8 Theilen Alkohol von 88 p. Ct. löslich. Es enthält, wie das vorhergehende Salz, 4 Verhältnisse Krystallwasser.

Da Herr Liebig in seiner Abhandlung (Ann. de Chimie et de Physique. T. 47. p. 178.) die Meinung ausgesprochen hat, daſs die als neutrale Salze betrachteten Chinin- und Cinchonin-Salze basisch und die als saure betrachteten neutrale seyen, so nehme ich mir vor, in einem andern Aufsatz über die salzsauren Salze dieser Basen zurückzukommen.

Seit der Vorlesung dieser Abhandlung erschien in dem Junihefte des Journ. de Pharm. p. 293. eine neue Analyse der Chinasäure von Herrn Henry. Die bei 100° getrocknete Säure lieferte:

Kohlenstoff	46,30
Wasserstoff	5,71
Sauerstoff	47,99
	100,00

welche Zusammensetzung sich, wie man sieht, der von Hrn. Liebig gegebenen nähert. Es scheint mir nicht zweifelhaft zu seyn, daſs Hr. Henry, wie früher, bei 100° getrocknete krystallinische Chinasäure angewendet hat, d. h. das Hydrat der Chinasäure, dessen Zusammensetzung ich oben gegeben habe. In der That entfernt sie sich nicht viel von dieser Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure, oder wenn man will, von der wasserfreien, nachdem man eine zur Bildung von einem Verhältniſs Wasser geeignete Menge Wasserstoff und Sauerstoff abgezogen hat.

Ueber die Zusammensetzung der Chinasäure;

von

Justus Liebig.

Bei vorstehender Arbeit von Baup ist, wie bei den meisten Untersuchungen der französischen Chemiker, das Detail der Analysen gänzlich übergangen, so daſs man zur Beurtheilung derselben keinen Anhaltpunkt hat. Der Zweck einer Untersuchung ist keineswegs, an die Stelle einer Meinung eine andere zu setzen, sondern er umfaſst das Wesen und Verhalten einer Verbindung, oder einer Erscheinung in ein klares un-

zweideutiges Licht zu stellen, die Beweise, daſs es aus keinem andern Gesichtspunkte betrachtet werden kann, liefern die begleitenden Versuche. Die Angabe der theoretischen Resultate allein drückt nichts weiter als die Ansicht des Experimentators aus, sie ist immer nur ein einseitiges Urtheil, welches noch bestritten werden kann. Diese Betrachtungen müssen sich einem jeden beim Durchlesen der Abhandlung von Baup aufdringen; weder die Methoden der Analysen der Salze, noch die Art, wie er das Krystallwasser bei den meisten zu bestimmen im Stande war, sind angegeben. Wenn der chinasaure Kalk nicht ohne Zersetzung von allem Wasser befreit werden kann, wie verhält sich in dieser Hinsicht der chinasaure Baryt u s. w., und hat Baup diesen Wassergehalt bei allen, so wie bei dem Kalksalz, blos durch Induction bestimmt?

Bei einem so gewissenhaften Experimentator, wie Baup, vermiſst man in einer so umfassenden Arbeit die Beantwortung dieser und ähnlicher Fragen mit um so gröſserem Bedauern.

Ich habe die Zusammensetzung der Chinasäure, so wie sie in dem bei 100 bis 120° getrockneten Kalksalze enthalten ist, bestimmt, ohne daraus einen Schluſs weder für die der krystallisirten, noch für die Constitution der wasserfreien Säure zu ziehen. Man wird diese Zurückhaltung leicht erklärlich finden, wenn man sich an das Verhalten der Verbindungen des Kalks mit anderen organischen Säuren erinnert, welche der Chinasäure ziemlich ähnlich sind. Citronensaurer und weinsteinsaurer Kalk enthalten beide eine gewisse Menge Wasser, welche durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann.

Nach meiner Analyse, mit Zugrundlegung des Atomgewichts der Chinasäure von Baup, enthält das Kalksalz bei 100 — 120° getrocknet, 2 Atome Wasser.

Die basischen Salze, welche Baup untersucht hat, hätten ihn vor allen andern zu entscheidenden Schlüssen führen müssen,

Digitized by Google

eine Verbrennung derselben würde über die Constitution der Säure jeden Zweifel verbannt haben.

Wenn man das Atomgewicht der Säure von Baup einer Berechnung des basischen Bleisalzes und Kupfersalzes zu Grunde legt, so ergibt sich daraus, daſs in dem ersten 3 At. Säure mit 13 At. Base und in dem Kupfersalz 6 Atome Säure mit 13 Base enthalten sind. Wenn man auch in beiden Salzen Gemenge von 2 Verbindungen annimmt, so ist diese Zusammensetzung immer unwahrscheinlich.

Nach dem Atomgewicht der Säure, so wie sie in dem von mir untersuchten Kalzsalze enthalten ist, berechnet, wäre das basische Bleisalz nach der Formel $\overline{Ch}\ \dot{P}^5$ das basische Kupfersalz nach der Formel $2\overline{Ch}\ \dot{C}r^5$ zusammengesetzt, da man aber keinen Grund hat, in den basischen Salzen einen Gehalt von Krystallwasser vorauszusetzen, der wahrscheinlicherweise einen Bestandtheil des getrockneten Kalksalzes ausmacht, und im Gegentheil die getrockneten basischen Salze so lange als wasserfrei zu betrachten sind, als ein Wassergehalt nicht bewiesen werden kann, so stehen diese Formeln der Wahrheit nicht näher.

Diese Betrachtungen bestimmten mich, meine früheren Versuche über die Chinasäure wieder aufzunehmen. In der Hoffnung, durch die Untersuchung des basischen Kupfersalzes den Schlüssel zur wahren Constitution der Säure zu finden, habe ich die Analyse desselben vergleichungsweise mit der des Kalksalzes auſs Neue vorgenommen. Das Atom-Verhältniſs der wasserfreien Säure ist darnach von dem, welches Baup angibt, verschieden, und die Anomalien in dem basischen Blei- und Kupfer-Salze reihen sich, indem sie verschwinden, den gewöhnlichen Gesetzen an, so wie man sie bei andern Salzen findet.

Die Zusammensetzung der wasserfreien Säure ist 15 At. Kohlenstoff, 18 At. Wasserstoff und 9 At. Sauerstoff. Die

Analyse der Salze erfordert ungewöhnliche Sorgfalt; wenn man die Zahlen-Resultate vergleicht, so sieht man, daſs die Differenzen in einzelnen Milligrammen liegen.

Die Darstellung des basisch chinasauren Kupferoxydes ist mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn man essigsaures Kupferoxyd und chinasauren Kalk zusammen abdampft, so erhält man, indem Essigsäure weggeht, dieses Salz in krystallinischen Rinden, aber nur in geringer Menge; direkt, durch Sättigung von Chinasäure mit kohlensaurem Kupferoxyd, wird es leicht gebildet, seiner Schwerlöslichkeit wegen läſst es sich aber kaum von dem überschüssigen kohlensauren Kupferoxyd trennen; am leichtesten und in kleinen, aber regelmäſsigen, Krystallen erhält man dieses Salz, wenn man chinasauren Baryt mit schwefelsaurem Kupferoxyd zerlegt, mit der Vorsicht, daſs etwas Barytsalz im Ueberschuſs bleibt. Die klare Auflösung von neutralem chinasaurem Kupferoxyd wird sodann mit etwas Barytwasser versetzt und abgedampft; das basische Salz krystallisirt bei dem Abdampfen.

Man muſs sich hüten, einen Ueberschuſs von Barytwasser zuzusetzen, denn diese Base so wie die Alkalien, verhalten sich gegen die Salze der Chinasäure, die durch schwere Metalloxyde gebildet worden, wie gegen die entsprechenden weinsteinsauren Salze, ein Ueberschuſs des Alkali's löst nämlich das anfänglich niederfallende Metalloxyd vollkommen wieder auf.

Das basisch chinasaure Kupferoxyd besitzt eine ausgezeichnet schöne grüne Farbe, an der Luft verliert es nichts von seinem Ganze, bei 100 bis 120° verliert es hingegen sein Krystallwasser.

1,525 verloren 0,190 Wasser
0,487 — 0,063 —

Demnach enthalten 100 Theile Salz 12,83 Krystallwasser.

0,626 hinterlieſsen nach wiederholtem Glühen und Anfeuchten mit Salpetersäure 0,173 Oxyd = 27,63 p. C.

Das Salz enthält mithin in 100 Theilen:

59,54 Säure
27,63 Oxyd
12,83 Wasser

Die Chinasäure enthält Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniſs, wo sie Wasser bilden, sie enthält ferner 15 At. Kohlenstoff. Nach meiner frühern Analyse enthält die Säure in dem Kalksalze 15 At. Kohlenstoff und 12 Atome Wasser. Nach Baup's Analyse dieselbe Menge Kohlenstoff und 10 At. Wasser. Die Schwierigkeit, über dieses Verhältniſs zu entscheiden, liegt nun gerade darin, daſs man bei den verschiedenen Salzen ungewiſs bleibt, welche Quantität Wasser als solches dem Salze, oder als Wasserstoff und Sauerstoff der Säure angehört. Das Atomgewicht der Säure nach der obigen Analyse des Kupfersalzes berechnet ist = 108,73, da nun diese Zahl offenbar nur das halbe Atomgewicht ausdrückt, indem in diesem Salze die Menge des Kupferoxyds doppelt so groſs als in dem neutralen ist, so geht daraus hervor, daſs das Atomgewicht der Säure aus obiger Analyse bestimmt, durch die Zahl 217,46 ausgedrückt wird. Diese Zahl ist kleiner als das Mischungsgewicht, welches Baup angibt, und zwar genau um 1 Atom Wasser kleiner, man wird aber sogleich sehen, daſs das Atomgewicht der Säure in dem Kalksalze noch um 2 Atomgewichte Wasser gröſser ist, oder was das nämliche ist, das Kalksalz enthält 2 Atome Wasser, welche durch Wärme daraus nicht entfernt werden können. Die theoretische Zusammensensetzung des Kupfersalzes ist folgende:

1 At.	Chinasäure	215,890	60,001
2 »	Kupferoxyd	99,139	27,527
4 »	Wasser	44,991	12,472
		360,020	100,000

Google

Die Zuſammenſetzung des baſiſchen Bleiſalzes iſt der vorhergehenden ähnlich, nur enthält es doppelt ſo viel Oxyd. Ich habe in einer frühern Analyse von 0,862 baſiſch chinaſaurem Bleioxyd 0,848 ſchwefelſaures erhalten, wonach das erſtere in 100 Theilen aus

				gefunden
1 At.	Chinaſäure	215,89	27,91	27,48
4 »	Bleioxyd	557,80	72,09	72,52
		773,69		

zuſammengeſetzt iſt.

Der chinaſaure Kalk, den ich zu den folgenden Analyſen benutzte, habe ich durch Herrn Pelouze erhalten, er war von ausgezeichneter Schönheit und Weiſse, und eine Unterſuchung lieſs keine Spur einer fremden Beimiſchung entdecken. Das Salz beſaſs aber einen etwas ſchimmlichen Geruch, wahrſcheinlich, weil es noch etwas feucht in einem luftdicht verſchloſsenen Gefäſse verſandt worden war.

2,900 Grm. verloren bei 120° 0,858 Waſser = 29,59 p. Ct.
4,008 » — — 1,228 — = 30,03 —

0,855	getrocknetes	Kalkſalz	hinterlieſsen			0,199	kohlens.	Kalk
0,872	—	—	—	—	—	0,204	—	—
0,983	—	—	—	—	—	0,233	—	—
2,710	—	—	—	—	—	0,636 = 23,46 p. Ct.		

Der Waſsergehalt, welchen Baup erhielt, ſtimmt mit dem obigen ſehr nahe überein, allein das Atomgewicht der Chinaſäure nach der Menge des nach der Calcination rückbleibenden kohlenſauren Kalks berechnet, iſt nach dieſen Analyſen gröſser, als das von Baup gefundene, und etwas kleiner, als das Atomgewicht, ſo wie ich es bei früheren Analyſen fand.

Um dieſer Reſultate völlig gewiſs zu ſeyn, habe ich mir chinaſauren Kalk aus einer andern Quelle, nämlich von Hrn.

Jobst in Stuttgart verschafft, welcher dieses Salz im Groſsen und von ausgezeichneter Reinheit liefert. Die sorgfältigste Prüfung lieſs auch hierin nicht die geringste Unreinigkeit entdecken. Die Analyse dieses Salzes lieferte folgende Resultate:

1,146 Grm. verloren bei 150° 0,339 Wasser = 29,58
0,624 getrocknetes Salz hinterlieſsen 0,146 kohlens. Kalk
0,561 — — — — 0,230 — —

Nach beiden Analysen enthalten 100 Theile Salz 13,059 Kalk.

1,074 krystallisirtes Salz hinterlieſsen 0,176 kohlens. Kalk
1,264 — — — — 0,203 — —

Das krystallisirte Salz enthält nach der ersten Analyse 9,2205 p. Ct., nach der zweiten 9,146 p. Ct. Kalk.

Die theoretische Zusammensetzung des getrockneten Salzes ist folgende:

1 At.	Chinasäure	215,890	} 87,006
2 »	Wasser	22,495	
1 »	Kalk	35,601	12,994
		273,986	100

Das krystallisirte Salz besteht aus:

1 At.	Chinasäure	215,890	} 61,692
2 »	Wasser	22,495	
10 »	Wasser	112,479	29,107
1 »	Kalk	35,601	9,201
		386,465	100

Das krystallisirte Kalksalz enthält mithin 12 Atome Wasser, von welchem 2 Atome nach dem Trocknen zurückbleiben.

Der Sauerstoff der Base verhält sich in den chinasauren Salzen zu der Säure = 1 : 9. Ich habe kaum zu erwähnen, daſs der, nach dem Glühen des chinasauren Kalks, zurückbleibende kohlensaure so oft mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und schwach geglüht worden ist, bis sein Gewicht

Digitized by Google

sich dadurch nicht mehr vermehrte. Herr Baup erwähnt in seiner Abhandlung, daſs er von 100 Theilen krystallisirtem chinasaurem Kalk stets 9,370 bis 9,39 p. Ct. kaustischen Kalk erhalten hat, eine Quantität, welche mit dem berechneten Gehalt 9,396 p. Ct. zusammenfällt. Ich gestehe, daſs ich es unmöglich fand, den Kalk im Rückstande frei von Kohlensäure zu erhalten, eine Erfahrung, die allgemein anerkannt und die Ursache ist, daſs man diese Art der Bestimmung des Kalks aus der Analyse verbannt hat.

Die Bestimmung des Krystallwassers im Kalksalze ist manchen Unrichtigkeiten dadurch ausgesetzt, daſs dieses Salz in trockner Luft in wenigen Tagen 10 — 12 p. Ct. verliert.

Untersuchungen über die elementare Zusammensetzung mehrerer näheren Bestandtheile der Vegetabilien;

von

J. Pelletier.

Die Ausmittelung der elementaren Zusammensetzung eines vegetabilischen Grundstoffes ist ein nothwendiges Erforderniſs zur Vervollständigung seiner Geschichte. Sie allein lehrt uns die Natur und das Verhältniſs seiner Elemente kennen und erlaubt uns, mit Sicherheit auf die Wirklichkeit seiner Existenz zu schlieſsen. Ohne eine, immer dieselben Resultate für die Natur und Proportion, in welchen die Elemente vereinigt sind, gebende Analyse kann man nicht sicher seyn, daſs man eine reine, von aller Beimischung freie und wirklich neue Substanz vor sich habe.

Obgleich diese Bedingungen auch bei der Analyse einer Verbindung, in bestimmten Verhältnissen, gefunden werden könnten, so sind diese Verbindungen doch sehr selten in der Natur vorhanden und lassen sich meistens durch eine sorgfältig und wohlverstandene Anwendung der verschiedenen chemischen Reagentien von einander trennen.

Ein anderer unbestreitbarer Vortheil der Elementar-Analyse ist der, daſs sie den Chemikern ein untrügliches Mittel an die Hand gibt, sich von der Wahrheit der Theorien zu versichern, mit welchen sie die Veränderungen erklären, welche organische Substanzen durch die Einwirkung chemischer Reagentien erleiden. Eine vegetabilische Materie sey z. B. durch Salpetersäure in eine besondere Säure verwandelt worden: Geschah dieſs nun durch Hinzutreten einer gewissen Menge Sauerstoff zu dieser Substanz, welche in diesem Falle als ein Radikal betrachtet werden müſste? wird ihr durch die Säure eine gewisse Menge Wasserstoff oder Kohlenstoff entzogen? oder verband sich eine Quantität Stickstoff aus der Salpetersäure mit der vegetabilischen Substanz? Dieſs kann mit Sicherheit nur durch die Elementar-Analyse beantwortet werden, und sie ist daher in der organischen Chemie der Schlüssel aller Theorie.

Seit langer Zeit von der Richtigkeit dieser Betrachtungen überzeugt, entschloſs ich mich, nie eine analytische Arbeit über einen vegetabilischen Stoff ohne Hinzufügung der Elementar-Analyse bekannt zu machen. Ich befolgte dieſs bei meiner letzten Abhandlung über das Opium und habe nun noch die Elementar-Analysen zu einer Reihe früherer Arbeiten hinzuzufügen. Ich gebe sie hier mit dem Bemerken, daſs ich mich der analytischen Methode des Hrn. Gay-Lussac bediente, und die analysirten Materien vorher meistens im luftleeren Raum bei einer Temperatur von 100 — 120° getrocknet wurden.

Digitized by Google

Von dem Aricin.

Ich gab diesen Namen einer krystallisirbaren organischen Salzbase, welche ich 1829 mit Herrn Coriol durch einen sonderbaren Umstand entdeckte. Es war eine Streitigkeit zwischen zwei Kaufleuten aus Bordeaux über die Qualität einer aus Peru gekommenen Parthie Chinarinde entstanden. Dieselbe besaſs die äuſserlichen Kennzeichen der gelben China; allein man behauptete, daſs sie kein Chinin gebe. Ich ward gebeten, eine Analyse davon zu machen, und fand weder Chinin noch Cinchonin; statt dessen aber eine mit besondern Eigenschaften begabte Salzbase, die ich in einer Abhandlung beschrieb und gemeinschaftlich mit Herrn Coriol in der medicinischen Akademie vorlas.

Ich werde hier nicht auf die Eigenschaften des Aricins zurückkommen; jedoch muſs ich bemerken, daſs wenn, wie ich früher angab, das Aricin mit Schwefelsäure eine beim Erkalten der Lösung gallerartig werdende Verbindung geben soll, die Flüssigkeit neutral seyn muſs; bei einem Ueberschuſs an Säure erhält man ein anderes schwefelsaures Salz, welches in glatten Nadeln krystallisirt, während das schwefelsaure Cinchonin aus ganz neutralen Lösungen krystallisirt.

Das Aricin hat die folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.			Berechnet.
Kohlenstoff	71,00	20	Atome	70,93
Wasserstoff	7,00	24	—	6,95
Stickstoff	8,00	2	—	8,21
Sauerstoff	14,00	3	—	13,96

Vergleicht man die Zusammensetzung des Aricins mit der des Cinchonins und des Chinins nach der Analyse des Hrn. Liebig, so wird man durch das zwischen diesen 3 Substanzen stattfindende Verhältniſs überrascht, denn ihre Zusammensetzung kann durch ein mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff

verbundenes Radikal ausgedrückt werden. Dieses Radikal wäre 20C 24H 2N *), und wir hätten

Rad. + O = Chinchonin
— + 2O = Chinin
— + 3O = Aricin

Das Cinchonin, Chinin und Aricin wären demnach drei Oxydationsstufen von einer Substanz, und dieſs würde erklären, warum zur Sättigung des Aricins mehr Säure als zu der des Chinins und Cinchonins erforderlich ist; auch läſst es sich dadurch begreifen, wie in demselben Vegetabil 2 Salzbasen zugleich enthalten seyn können, wie ich dieſs zuerst bei der Analyse der Chinarinden entdeckte, welche Chinin und Cinchonin zugleich enthalten.

Amberfett, Amberfettsäure und Gallenfettsäure.

Die wichtigen Arbeiten des Herrn Chevreul über die fetten Körper machten uns mit einer neuen Fettsubstanz bekannt, welche sich von andern fetten Körpern durch die merkwürdige Eigenschaft auszeichnet, daſs sie sich nicht verseifen läſst und durch Alkalien keine Störung seiner Elemente erleidet. Ich habe seitdem gemeinschaftlich mit Hrn. Caventou bei der Analyse des grauen Amber eine dem Gallenfett analoge Materie entdeckt **), welche die zweite Species in diesem Geschlechte ausmacht. Ich sage analog dem Gallenfett, denn beide unterscheiden sich von einander durch einige Eigenschaften, wiederstehen aber beide der Einwirkung der Alkalien. Der Schmelzpunkt dieser beiden Materien würde schon allein dieselben von einander unterscheiden lassen, denn das

*) Man muſs jedoch annehmen, daſs in dem Cinchonin 2 Atome Wasserstoff mehr enthalten sind, als die Analyse des Herrn Liebig angibt.

**) Bucholz erkannte bereits vor 25 Jahren die Eigenthümlichkeit des Amberfetts. (Tromsdorff's älteres Journ. Bd. 18. St. 1. S. 28. ff.) d. R.

Amberfett schmilzt bei 36° C., während das Gallenfett erst bei 137° schmilzt. Wegen der übrigen Unterschiede dieser Substanz verweise ich auf unsere Abhandlung.

Herr Chevreul, welcher nichts Unvollkommenes aus seiner Feder hervorgehen läſst, hat die Bekanntmachung der Elementar-Analyse des Gallenfetts nicht vernachlässigt; allein die des Amberfetts ist noch nicht bekannt.

Nach meinen Untersuchungen hat es folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	83,37	33 Atome	83,38
Wasserstoff	13,32	65 —	13,30
Sauerstoff	3,31	1 —	3,32

Das Amberfett enthält demnach etwas mehr Wasserstoff, als das Gallenfett, was vielleicht seine gröſsere Schmelzbarkeit und Löslichkeit in Alkohol erklärt.

Nach der Methode des Herrn Gay-Lussac, welche bei dieser Analyse befolgt ward, bestimmt man den Sauerstoffgehalt durch den Verlust. Der geringste Verlust von Kohlensäure und Wasser würde demnach die kleine Quantität Sauerstoff, welche das Amberfett gab, verschwinden lassen und dasselbe würde dann nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff in einem besondern Verdichtungszustande bestehen; allein die Analogie zwischen dem Amberfett und dem Gallenfett, in welchem Hr Chevreul ebenfalls Sauerstoff fand, läſst mich daran zweifeln. Auch ist Steinöl, in welchem man Amberfett auflöste, nicht mehr so gut zur Aufbewahrung des Kaliums geeignet.

Durch Behandlung des Gallenfetts und des Amberfetts mit Salpetersäure entstehen zwei verschiedene Säuren, welche Hr. Caventou und ich kennen lehrten. Wir haben hauptsächlich die Gallenfettsäure studirt und nicht allein ihre Eigenschaften und die einiger ihrer Verbindungen beschrieben,

sondern auch deren Salze mit Baryt und Strontian mit Sorgfalt analysirt; ich erinnere hieran, weil man mit Zugrundelegung der Analyse eines gallenfettsauren Salzes mit gröſserer Gewiſsheit die Zusammensetzung der reinen Säure feststellen kann.

Für die elementare Zusammensetzung der Gallenfettsäure fand ich die folgenden Zahlen:

Kohlenstoff	54,93
Stickstoff	4,71
Wasserstoff	7,01
Sauerstoff	33,35

Den gallenfettsauren Strontian fanden wir zusammengesetzt aus:

Gallenfettsäure	100
Strontian	36,98

Der Sauerstoff der Base verhält sich zu dem der Säure wie 6 zu 1, woraus wir schlieſsen, daſs 6 Atome Sauerstoff in der Gallenfettsäure enthalten seyn müssen; für die Zusammensetzung derselben in Atomen erhält man demnach:

13	Atome	Kohlenstoff	=	993,694
1	—	Stickstoff	=	88,518
20	—	Wasserstoff	=	124,800
6	—	Sauerstoff	=	600,012
				1807,012

Hieraus auf 100 berechnet erhält man:

Kohlenstoff	54,99
Stickstoff	4,89
Wasserstoff	6,96
Sauerstoff	33,20

welche Zahlen von den gefundenen wenig abweichen.

Die Amberfettsäure unterscheidet sich von der Gallenfettsäure durch Eigenschaften, die wir in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben haben; wir glauben deſshalb hier nicht mehr darauf zurückkommen zu müssen.

Digitized by Google

Die Analyse derselben gab folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	51,942	21 Atome	51,96
Stickstoff	8,505	3 —	8,59
Wasserstoff	7,137	35 —	7,07
Sauerstoff	32,416	10 —	32,37

Das Vorhandenseyn des Stickstoff in, durch die Einwirkung der Salpetersäure auf nicht Stickstoff-haltige organische Substanzen, gebildeten Säuren ist eine merkwürdige und gänzlich neue Sache. Die kleine Anzahl bisher bekannter Stickstoff-haltiger, unter denselben Umständen gebildeter Säuren rührte immer von vegetabilischen Substanzen, welche selbst Stickstoff enthielten, so daſs man nicht sagen konnte, dieselbe komme aus der Salpetersäure. Hier ist dieſs aber bewiesen, denn da die organische Materie selbst keinen Stickstoff enthält, muſs derselbe nothwendig von der Salpetersäure geliefert worden seyn.

Ich muſs hierbei anführen, daſs Hr. Couërbe kürzlich eine Säure gefunden hat, bei welcher dasselbe stattfindet; es ist die Säure, welche durch Behandlung des Meconins mit Salpetersäure entsteht; sie krystallisirt in schönen Nadeln und besitzt besondere Eigenschaften. Jedoch hatte Herr Couërbe nicht bemerkt, daſs seine Säure eine Ausnahme mache, die zu einer Reihe neuer Betrachtungen Veranlassung gebe.

Anchusasäure

nenne ich den Farbestoff der Alkannawurzel (*Anchusa tinctoria*), welchen ich zuerst in einer, 1818 im Institut vorgelesenen, Abhandlung kennen lehrte. Diese Materie besitzt sehr deutlich saure Eigenschaften. An sich ist sie roth, allein alle ihre Verbindungen sind mehr oder minder blau, einige sind prachtvoll blau.

Die Anchusasäure ist eine Art fette, in Alkohol und in Aether lösliche, Säure; allein das merkwürdigste ist, daſs

ihre neutrale Verbindungen mit Alkalien und Erden ebenfalls in Alkohol und Aether löslich sind. Die anchusasaure Magnesia besitzt diese Eigenschaft in vorzüglichem Grade und meines Wissens ist dieſs die einzige Säure, deren Verbindungen mit erdigen Basen in Aether löslich sind*). Eine andere Eigenschaft des Farbestoffs der Alkanna war mir bei meiner ersten Arbeit entgangen; er ist sublimirbar. Erhitzt man vorsichtig, so verbreitet er violettrothe, einigermaſsen denen des Iod's ähnliche, Dämpfe, welche auſserordentlich stechend sind, an die des Selens erinnern und sich beim Erkalten zu sehr leichten Flocken verdichten. Der Verflüchtigungspunkt der Anchusasäure fällt indessen sehr nahe mit dem Punkt zusammen, wobei sie zersetzt wird; es ist daher schwer, gröſsere Quantitäten auf einmal zu sublimiren. Dem sey nun wie ihm wolle, da die Flüchtigkeit dieser Säure einmal dargethan ist, kann man sie zu den organischen Materien der ersten Ordnung erheben und sie neben den Indigo und das Alizarin stellen. Die Untersuchung der anchusasauren Verbindungen übergehe ich hier; sie wird der Gegenstand einer spätern Arbeit seyn.

Die Anchusasäure fand ich folgendermaſsen zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	71,178	17	71,23
Wasserstoff	6,826	20	6,84
Sauerstoff	21,996	4	21,91

Santalin.

Diesen Namen gab ich dem Farbestoff des rothen Sandelholzes (*Pterocarpus santalinus*). Die Untersuchung dieses Stoffes war der Gegenstand einer der ersten Abhandlungen, welche ich der Akademie der Wissenschaften vorzulegen die

*) Die Verbindungen der Harze mit Magnesia und andern Basen sind in der Regel in Aether loslich. d. R.

Ehre hatte; ich verweise auf diese Abhandlung über Alles, was auf die Darstellung und die Eigenschaften des Santalins Bezug hat; nur eine Thatsache, welche mir besonders merkwürdig schien, will ich hier berühren. Die Auflösung des Santalins in Schwefeläther, welche sich nicht schnell, sondern erst nach längerer Berührung bildet, ist nicht roth, wie die alkoholische Lösung, sondern oranienfarbig und selbst gelb, wenn sie mit Luft in Berührung ist. Durch freiwillige Verdampfung des Aethers an der Luft erhält man das Santalin prächtig roth; verdampft man aber den Aether schnell im luftleeren Raume, so ist die Farbe weniger dunkel und oft ganz gelb. Man bemerkt auch, daſs, so frei von Wasser auch der angewendete Aether und so trocken das Santalin sey, man doch immer nach dem Verdampfen der Lösung Wasser erhält; sogar bildet sich oft Eis, wenn man schnell den Aether unter der Glocke der Luftpumpe verdampft. Wie soll man sich diese Erscheinungen erklären? Man sollte glauben, das Santalin verliere bei seiner Lösung in Aether einen Theil seines Sauerstoffs unter Bildung von Wasser auf Unkosten des Wasserstoffs des Aethers und erlange hierauf durch Aussetzen an die Luft und Aufnahme von Sauerstoff die Intensität seiner Farbe wieder. Es müſsten übrigens noch andere Thatsachen hinzukommen, um diese Erklärung mit Sicherheit annehmen zu können.

Einige Chemiker betrachten das Santalin als eine harzige Materie. Nach meinen Erfahrungen erlauben die Eigenschaften desselben nicht diese Annahme. Uebrigens gibt es so viele Verschiedenheiten in den Eigenschaften und Zusammensetzungen der Stoffe, die wir Harze nennen, daſs man sich erst über diesen Begriff verständigen müſste. Wegen seiner Verwandtschaft zu den Salzbasen wäre ich geneigt, das Santalin eher zu den sauren Farbestoffen zu zählen und bleibe auſserdem überzeugt, daſs das mit Sorgfalt nach der von mir ange-

gebenen Methode erhaltene Santalin eine eigenthümliche (*sui generis*) Substanz ist. Seine Zusammensetzung ist nach meinen Untersuchungen ziemlich einfach; sie ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	75,03	16	75,36
Wasserstoff	6,37	16	6,15
Sauerstoff	18,60	3	18,48

und man könnte die Zusammensetzung desselben durch die Formel $4(C^4 H^4) + O^1$ ausdrücken.

Carminium.

Diese wichtige Substanz, der Farbestoff der Cochenille, ward erst 1818 von Hrn. Caventou und mir isolirt dargestellt. Die Entdeckung dieses Stoffs und das Studium seiner Eigenschaften setzten uns in den Stand, die Bereitung des Carmins und die zahlreichen Operationen in der Scharlach- und Carmoisin-Färberei zu erklären. Diese groſse Arbeit ward der Akademie der Wissenschaften vorgelegt und von derselben die Aufnahme in deren Sammlung von Abhandlungen verordnet. Das nach unserer Vorschrift bereitete Carminium ward vor der Analyse bei gelinder Wärme im luftleeren Raume getrocknet, um es von den letzten Spuren Alkohol und Aether zu befreien.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	49,33	16	49,43
Wasserstoff	6,66	26	6,65
Stickstoff	3,56	1	3,57
Sauerstoff	40,45	10	40,42

Ich muſs gestehen, daſs noch einige Zweifel über die wahre Zusammensetzung des Carminiums bleiben, denn es wäre möglich, daſs das analysirte noch etwas Wasser enthielte, da es sehr schwer ist, dasselben ohne Veränderung zu trocknen. Ich werde später darauf zurückkommen und dann vorzüglich einige seiner Verbindungen untersuchen.

Digitized by Google

Chlorophyll.

Diesen Namen hatte ich der Substanz gegeben, welcher die Blätter und jungen Stengel der Vegetabilien ihre Farbe zn verdanken scheinen. Man bezeichnete sie auſserdem noch mit dem Namen Grüne Materie der Vegetabilien, Grünes Harz u. s. w. In einer Abhandlung über diese Substanz hatte ich einige, his dahin noch nicht bekannte Eigenschaften derselben kennen gelehrt und hatte noch die Elementar-Analyse nachzuliefern. Bei der Bereitung des Chlorophylls zu einer Analyse fand ich jedoch, daſs diese Substanz nicht als unmittelbarer Bestandtheil der Vegetabilien betrachtet werden könne, sondern daſs sie sich durch die analytischen Hülfsmittel, welche wir jetzt kennen, in mehrere Substanzen zerlegen lasse. Berzelius stellt schon in seinem Handbuch das Chlorophyll neben das Wachs unter dem Namen Grünes Wachs der Vegetabilien und stellt die Frage auf: ob die Farbe diesem Wachse eigenthümlich sey, oder ob sie einer besondern dem Indigo analoge Materie angehöre, die mit dem Wachse verbunden sey. Meine letzten Untersuchungen zeigten mir schon, daſs Wachs in dem Chlorophyll enthalten ist und daſs dasselbe durch Trennung von einem grünen Oele, mit welchem es in der grünen Materie der Vegetabilien vereinigt ist, weiſs und zerreiblich erhalten werden kann. Ob nun aber die grüne Farbe dem Oele, oder einer in demselben aufgelösten Materie angehöre, bleibt mir noch auszumitteln übrig.

Nach dem Vorhergehenden muſste ich demnach die Elementar-Analyse des Chlorophylls aufgeben, da diese nur auf die wirklich unmittelbaren Bestandtheile, welche man daraus scheiden kann, anwendbar ist.

Das

Olivil

entdeckte ich 1816 bei der Analyse eines eingedickten Saftes, welches im mittäglicheren Theile Italiens aus dem Stamme

Digitized by Google

des Olivenbaumes flieſst. In Calabrien trägt dieser Saft den Namen Lecca-Gummi, nach einer Stadt dieser Gegend. Dieses sogenannte Gummi war schon den Alten bekannt, welche es zur Heilung von Wunden gebrauchten.

Das Olivil kann mit keiner andern vegetabilischen Substanz verwechselt werden und alle neueren Chemiker nahmen es wegen seinen sonderbaren Eigenschaften, die ich in einer besondern Abhandlung beschrieb, unter die Zahl der unmittelbaren Pflanzenstoffe auf.

Zu seiner Darstellung zieht man das Olivengummi mit Aether aus, welcher eine harzige Masse auflöst. Der ungelöste Theil wird mit absolutem Alkohol behandelt, welcher nur das Olivil aufnimmt, aus welchem dasselbe beim freiwilligen Verdampfen in unregelmäſsigen Krystallen anschlieſst.

Ich gebe hier das Mittel aus drei Analysen, welche blos in der zweiten Decimale differirten:

Kohlenstoff	63,84
Wasserstoff	8,06
Sauerstoff	28,10

Diese Analyse gibt die folgende Zusammensetzung in Atomen:

6	Atome	Kohlenstoff	=	63,91
9	—	Wasserstoff	=	7,85
2	—	Sauerstoff	=	27,99

Sarcocolin.

Das Sarcocolin, welches Thomson entdeckte, ist noch nicht allgemein von den Chemikern als unmittelbarer vegetabilischer Bestandtheil anerkannt. In Folge meiner Untersuchungen, bei Gelegenheit der Analyse der Sarcocolla, aus welcher man es darstellt, glaubte ich der Meinung des englischen Chemikers über die Eigenthümlichkeit des Sarcocolins beitreten zu müssen. Es scheint am meisten mit dem

Olivil Aehnlichkeit zu haben; beide unterscheiden sich jedoch wesentlich von einander.

Zur Darstellung des Sarcocolins behandelt man die Sarcocolla (eigenthümlicher Saft der *Paenea mucronata*) mit Schwefeläther, um eine harzige Materie auszuziehen, dann mit absolutem Alkohol, welcher das Sarcocolin beim Abdampfen absetzt.

Es ist in heiſsem Wasser mehr löslich, als in kaltem, und die mit siedendem gemachte Auflösung wird beim Erkalten milchigt. Es ist ferner in Alkohol löslich, nicht in Aether, und mit Salpetersäure behandelt, verwandelt es sich in Kleesäure. Aus der Analyse desselben geht hervor, daſs es mehr Sauerstoff enthält, als das Olivil.

Gefunden.			Berechnet.
Kohlenstoff	57,15	13 Atome	57,39
Wasserstoff	8,34	23 —	7,94
Sauerstoff	34,51	6 —	34,65

Piperin.

Das Piperin ist eine besondere krystallinische Substanz, welche sich in den Früchten mehrerer Species des Geschlechts *Piper* findet. Es ward durch den berühmten Physiker Oerstedt entdeckt, welcher sich der Zeit auch mit chemischen Arbeiten beschäftigte. Damals machte die Entdeckung eines Alkaloides Aufsehen, und die Ankündigung eines neuen Alkali's im Pfeffer erregte meine Neugierde. Ich wollte seine Salze darstellen und seine Sättigungscapacität bestimmen; allein bald zeigten mir meine Untersuchungen, daſs das Piperin gar keine Salzbase sey; aus diesem Grunde geschah in Hrn. Dumas und meiner Abhandlung über die elementare Zusammensetzung der vegetabilischen Alkalien des Piperins keine Erwähnung.

Zur Darstellung des Piperins kann man gleich gut entweder die von mir bei der Analyse des Pfeffers angegebenen Methode befolgen, oder die von Hrn. Poutet beschriebene; letztere liefert das Piperin leichter rein von fetter Materie.

In meiner Abhandlung über den Pfeffer hatte ich blos nach einigen Versuchen angegeben, daſs das Piperin blos Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff und keinen Stickstoff enthalte, was durch die von Herrn Göbel und Herrn Henry Sohn in der letzten Zeit bekannt gemachten Analysen bestätigt zu werden schien. Ich muſs jedoch wieder hierauf zurückkommen; denn bei allen meinen Analysen des Piperins, nach welcher Methode ich dasselbe darstellte und welche analytische Methode ich befolgte, sowohl die des Herrn Gay-Lussac, als die des Hrn. Liebig, fand ich immer 4 p. Ct. Stickstoff und erhielt bei der Destillation des Piperins in verschlossenen Gefäſsen auch immer kohlensaures Ammoniak. Nach denjenigen meiner Analysen, welche mir am meisten Zutrauen zu verdienen scheinen, hat das Piperin folgende Zusammensetzung.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	70,41	20 Atome	70,54
Wasserstoff	6,80	24 —	6,91
Stickstoff	4,51	1 —	4,08
Sauerstoff	18,28	4 —	18,45

Bei der Vergleichnng der Elementar-Analysen des Piperins mit denen der China-Alkaloide wird man überrascht durch die sonderbare Beziehung, in welcher diese Substanzen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu einander stehen. Das Piperin unterscheidet sich von dem Aricin, dem Sauerstoffhaltigsten dieser Alkaloide nur dadurch, daſs es 1 Atom Sauerstoff mehr und 1 Atom Stickstoff weniger enthält, als dieses.

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung des Narcotins und Piperins;

von

Justus Liebig.

In einer frühern Arbeit habe ich eine Analyse des Narcotins bekannt gemacht, ohne das Sättigungsvermögen dieser Base zu einem theoretischen Schluſs auf ihre Zusammensetzung zu benutzen. In der neuern Zeit hat Robiquet die Fähigkeit des Narcotins, Säuren zu sättigen, und damit conſtante Verbindungen zu bilden, auſser allem Zweifel gesetzt, ich bin dadurch bewogen worden, diese Erfahrung auf die Conſtitution des Narcotins anzuwenden. Ich habe mich dazu des Trocken-Apparats bedient, der in dem 2. Heſte dieser Zeitschrift S. 139. beschrieben ist. Man brachte das Narcotin fein-gepülvert in die Röhre *A.* und verband diese mit einem Apparate, in welchem wasserfreies salzsaures Gas entwickelt wurde. Nachdem diese Base, die sich bei Berührung mit salzsaurem Gas erhitzt, vollkommen mit der Säure gesättigt und der Apparat wieder zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet war, wurde damit gerade so verfahren, als wie bei dem Austrocknen. Der Apparat *A.* wurde in siedendes Wasser gesetzt, und man lieſs so lange trockne Luft darüber streichen, bis sein Gewicht constant blieb. Auf diese Weise wurde ausgemittelt, daſs 100 Theile Narcotin 9,52 wasserfreie Salzsäure aufnehmen. Berechnet man darnach sein Atomgewicht, so erhält man die Zahl 4799. Robiquet hat für sein Atomgewicht die Zahl 5100,300, was in dem Gehalt an Salzsäure einen Unterschied von nicht ganz ½ p. Ct. ausmacht. Ich glaube übrigens meiner Methode den Vorzug geben zu müssen.

Berechnet man nach dem Atomgewicht 4799, das Resultat der Elementar-Analyse des Narcotins, so wie ich es früher gefunden habe, indem man den Stickstoffgehalt der Quantität Salzsäure proportionell nimmt, die davon gesättigt wird, so erhält man folgende Zahlen.

2	Atome	Stickstoff	177,036	3,78
40	—	Kohlenstoff	3057,480	65,27
40	—	Wasserstoff	249,590	5,32
12	—	Sauerstoff	1200,000	25,63
			4684,106	100

Nach dieser Zusammensetzung scheint das Narcotin in einer gewissen Beziehung zu dem Morphin zu stehen, die Analyse allein reicht aber nicht hin, um einen solchen Zusammenhang darzuthun, denn an theoretischen Combinationen hat man von jeher Ueberfluſs gehabt.

In Beziehung auf die vorstehende Abhandlung von Pelletier will ich die Analyse des Piperins, welche schon seit längerer Zeit gemacht ist, hier anfügen. Von 0,820 Grm. Piperin wurden 2,098 Kohlensäure und 0,494 Wasser erhalten. Was den Stickstoffgehalt betrifft, so geben alle unsere Apparate, bei Bestimmung desselben in Substanzen, bei denen sein Verhältniſs zur Kohlensäure kleiner ist wie 1 : 30, keine Genauigkeit. Alle Behauptungen und Voraussetzungen verschwinden in dem Augenblick, wo man versucht, einer gewissen Gränze sich zu nähern, und man überzeugt sich, daſs von den Fortschritten in der organischen Chemie allein eine Controle für den Stickstoffgehalt solcher Substanzen erwartet werden muſs, wenn diese Bestimmungen einigermaſsen Zuverlässigkeit verdienen sollen.

Durch Verbrennung im luftleeren Raume habe ich Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältniſs = 1 : 36 erhalten, Pelletier, welcher seine Versuche über den Stickstoffgehalt

sehr vervielfältigt zu haben scheint, hat darin das Verhältniſs wie 1 : 40 erhalten. Ich habe das letztere zur Basis der Berechnung der obigen Analyse angenommen.

Man erhält folgende theoretische Zusammensetzung:

					Gefunden.
2	Atome	Stickstoff	177,036	4,10	4,09
40	—	Kohlenstoff	3057,480	70,95	70,72
44	—	Wasserstoff	274,551	6,34	6,68
8	—	Sauerstoff	800,000	18,61	18,51
			4309,067	100	

Wenn man 2 Atome Wasser von dieser Formel hinwegnimmt, so hat man $C^{40}\ H^{40}\ N^{2}\ O^{6}$; diese Formel ist die nämliche, als die des Narcotins, aber nur mit der halben Quantität Sauerstoff. Man kann aber vernünftigerweise willkührliche Voraussetzungen dieser Art vorläufig nur unter die groſse Klasse von Träumen setzen, mit welchen die organische Chemie noch manche Jahre hindurch überschwemmt werden wird.

Ueber die Löslichkeit des Sandelroths, Santalin, in ätherischen und fetten Oelen, und ein, auf ihr eigenthümliches Verhalten dagegen sich gründendes Verfahren, ihre Aechtheit bestimmen zu können. *)

Vom

Apotheker Voget in Heinsberg bei Aachen.

Veranlassung zu den hier folgenden Versuchen war die in Dr. Dulk's Uebersetzung u. s. w. der Pharmacopoea Boruss. 2. Aufl. p. 880. des ersten Bandes enthaltene Notiz über das Sandelrothharz, wo es a. a. O. heiſst: »in fetten und ätherischen Oelen ist das Sandelroth unlöslich, ausgenommen in Lavendel- und Rosmarinöl, was ein sonderbarer Charakter desselben ist.« —

Diese merkwürdige Eigenschaft des Santalins bestimmte mich, zuerst in ältern und neuern Schriften darüber nachzulesen, und dann die Angaben durch eigene Versuche zu prüfen.

Das Wenige, was ich über diesen Gegenstand vorfand, möge hier den Versuchen vorangehen. Prof. Geiger u. a. sagt: »Sandelroth — aus rothem Sandelholz mit Weingeist zu erhalten. — Dunkelrothe Masse. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, auch in Essigsäure, so wie in Weingeist u. s. w. Ist ferner in Aether, wenig in ätherischen Oelen löslich.« (Handb. d. Pharm. von Dr. Geiger p. 813.)

---

*) Dieser Aufsatz reiht sich Pelletier's Versuchen, S. 28. dieses Hefts, an. d. R.

Prof. A. Buchner sagt in seinem Grundriſs der Chemie 1. Bd. p. 601. über die Löslichkeit des zuerst von Pelletier dargestellten Santalins in Oelen kein Wort.

Dr. S. Hahnemann bemerkt in seinem Apotheker-Lexicon p. 122. »unter den Oelen nimmt blos das Lavendelöl eine Röthe an.«

In dem neuen verbesserten Dispensatorium oder Arzneybuch nach der Londoner und Edinburger Pharmacopöe von 1768 heiſst es p. 526. »Es gibt schwerlich ein Oel, das von Lavendel ausgenommen, welchem es seine Farbe mittheilt.

Endlich sagt Dr. J. C. Zimmermann in seinem 1755 zu Dresden erschienenen allgemeinen Grundsätzen der theoretisch-praktischen Chemie u. s. w. pag. 773. Folgendes: *de ligno Santalino rubro*, daſs es die *Olea*, weder *expressa* noch *destillata* nicht *tingere*, wie Hr. Hoffmann schreibt, kann ich nicht affirmiren, indem es z. B. das *Ol. Lavendulae, Anisi* und *Amygdalarum* stark tingirt, aber *Oleum Terebinthinae et Succinici* nicht so, und so mögen noch mehr Oele seyn, die sich davon stark tingiren lassen.

Leicht dürften sich noch mehrere ähnliche Notizen vorfinden, die angeführten mögen einstweilen genügen. —

Meine Versuche zur Ausmittelung dieser Angaben stellte ich in Uhrgläsern an; in jedes Gläschen wurden 12 Tropfen des zu untersuchenden Oels getröpfelt, und vermittelst eines Glasröhrchens mit ½ Gran Sandelroth gemischt und einige Stunden in gegenseitiger Berührung gelassen.

Das Sandelroth bereitete ich mir durch Verdunsten der alkoholischen Auszüge des rothen Sandelholzes (*Pterocarpus santalinus L.*) zur Trockne, und wandte dasselbe in fein gepülvertem Zustande an.

Die mit einem † bezeichneten Oele waren von mir selbst bereitet, die übrigen durch den Handel bezogen; erstere kann ich als ganz ächt ansehen.

Verhalten ätherischer Oele gegen Sandelroth.

1) *Ol. Amygdalarum amar. aeth.* †

Vollkommene Lösung des Sandelroths mit dunkelbrauner Farbe.

2) *Ol. Animale aethereum* †.

Gleich löslich wie (1) mit dunkler Orangefarbe.

3) *Ol. Anisi stellati.* †

Partielle Lösung mit blasser Orangefarbe.

4) *Ol. Anisi vulg.*

Ohne Einwirkung.

5) *Ol. Bergamottae.*

Kaum eine Spur von Färbung.

6) *Ol. Cajeputi rectif.*

Wenig löslich mit schwach-gelblichter Farbe.

7) *Ol. Calami* †

Partielle gelb-röthliche Lösung.

8) *Ol. Carvi.* †

Gleiches Verhalten wie (7).

9) *Ol. Caryophyllorum.* †

Augenblickliche vollkommene Lösung, mit feuriger Orangefarbe.

10) *Ol. Cassiae Cinnamomeae.*

Carmoisinrothe, ausgezeichnet schöne, vollkommene Auflösung.

11) *Ol. Chamomillae citratum.* †

Ohne Einwirkung.

12) *Ol. citri.*

Verhalten wie (11).

13) *Ol. Crotonis.* *) †

Braunröthliche, partielle Auflösung.

---

*) Gehört zu den fetten Oelen. d. R.

14) Ol. fl. Aurantii.

Kaum eine Spur Färbung.

15) Ol. Foeniculi. †

Ohne Einwirkung.

16) Ol. Juniperi baccarum. †

Blieb unverändert.

17) Ol. Lavendulae.

Partielle blaſs-orange Lösung.

18) Ol. Macidis.

Kaum sichtbare Färbung.

19) Ol. Menthae crispae. †

Fast gänzliche Auflösung mit lebhafter Orangefarbe.

20) Ol. Menthae piperitae. †

Partielle, rothgelblichte Lösung.

21) Ol. Origani cretici.

Verhalten wie (19).

22) Ol. Rorismarini.

Blaſs-orange, theilweise Lösung.

23) Ol. Rosarum.

Vollkommene Lösung, mit dunkler Orangefarbe.

24) Ol. Sabinae baccar. †

Verhalten wie (22).

25) Ol. Sassafrass.

Partielle Orange-Lösung.

26) Ol. Succini rectif.

Wenig löslich, mit Orangefarbe.

27) Ol. Tanaceti. †

Verhielt sich wie *Ol. Menth. crispae.*

28) Ol. Terebinthinae.

Weder heiſs noch kalt Sandelroth aufnehmend, blieb unverändert.

29) Ol. Terebinthinae rectif.

Wie das Vorige.

30) Ol. Valerianae. †

Ohne sichtbare Einwirkung.

Verhalten einiger fetten Oele und Balsame gegen das Sandelroth.

A. Ol. Amygdalarum rec. expr.

Ohne alle Einwirkung, sowohl heiſs als kalt.

B. Ol. Olivarum.

Geringe Löslichkeit mit rosenrother Farbe.

C. Ol. Papaveris.

Violett-röthliche, partielle Lösung.

D. Ol. Ricini.

Blaſs-orange, theilweise Lösung.

E. Bals. Copaivae.

Rosenrothe partielle Lösung.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daſs das Sandelroth in einigen Oelen vollkommen, in andern theilweise, und in etlichen durchaus unlöslich ist.

Anfangs glaubte ich, daſs durch den Kamphergehalt der Oele die Auflösung des Sandelroths bedingt würde; allein Kampher in mehreren Verhältnissen dem Terpentinöl zugesetzt, veranlaſste nicht die geringste Veränderung hinsichtlich seiner gröſsern Auflösungskraft. Demnach dürfte vielleicht der mehr oder mindere Sauerstoffgehalt der Oele darauf influiren, da bekanntlich nach Saussure das *Ol. Terebinthinae* und *Ol. Citri* keinen Sauerstoff enthalten *).

Da das *Ol. Terebinth. rectif.* häufig zu Verfälschungen theurer ätherischer Oele angewandt wird, man bisher aber nur bei Prüfungen hierauf, auf das Reagens — die Nase — angewiesen war, so glaube ich durch die Unlöslichkeit des

*) Bestätigte sich dieses merkwürdige Verhalten des Sandelroths bei allen sauerstofffreien Oelen, so hätten wir an demselben ein einfaches Mittel für die Gegenwart oder Abwesenheit desselben in den ätherischen Oelen, allein Anisöl und Fenchelöl enthalten beträchtlich Sauerstoff. d. R.

Sandelroths in *Ol. Terebinth.* das Mittel gefunden zu haben, auf eine leichte Weiſe dieſe Verfälſchung ermitteln zu können.

Hat man ſich nämlich von der, in ächten, ſelbstbereiteten ätherischen Oelen lösbaren Menge Sandelroth überzeugt, so läſst aus der geringern Löslichkeit des Santalins in dem verfälschten Oele sich leicht berechnen, wie viel Terpentinöl dem ächten zugesetzt wurde. Es versteht sich, daſs die Prüfung der Oele mit Sandelroth nur bei denjenigen stattfinden kann, welche nach den oben angegebenen Versuchen sich durch ihr eigenthümliches Verhalten dazu eignen.

Was die Prüfung der *Olea expressa* betrifft, glaube ich, dürfte bei der Mannichfaltigkeit dieser, auch groſse Abweichung in Farbe und Auflöslichkeit des Sandelrothts stattfinden, und bedarf dieser Gegenstand noch einer genaueren Untersuchung. Die *Olea aetherea* gehören mit zu den kräftigsten Arzneymitteln, dem Arzt und Pharmaceuten muſs an ihrer Reinheit und Unverfälschtheit alles liegen; auch einen kleinen Beitrag zur Erforschung derselben und zur Berichtigung einer alten Behauptung, als sey das Sandelroth nur allein in Lavendel- und Rosmarinöl löslich, zu geben, glaubte der Bekanntmachung werth *).

*) Wir haben etwas Sandelroth mit Zimmtöl und Nelkenöl in Berührung gebracht, wo es sich sehr bald auflöst, Terpentinöl wirkt dagegen nicht auflösend. Es nimmt von fein zertheilt darin schwebenden Sandelroth. zwar einen röthlichen Schein an; nach Absetzen oder Filtriren erscheint es fast farblos. — Lavendelöl soll in der Wärme nach Pelletier 0,04 Sandelroth aufnehmen, Rosmarinöl weniger, Terpentinöl in der Kälte nichts, in der Wärme aber 0,013. Die Wirkung des Sandelroths auf Terpentinöl ist auch in der Siedhitze sehr unbedeutend. Das Oel nahm nur einen gelblichen Schein an, während Zimmt- und Nelkenöl schon in der Kälte mit dem Sandelroth blutroth gefärbt wurde; Br.

Als ein Beitrag zur Erweiterung unserer Kenntnisse über das Sandelroth sind diese Versuche immer anzusehen, dasselbe

Fortgesetzte Versuche über Atropin;

von

Geiger und *Hesse.*

(Vergl. die Bd. V. Seite 81. abgebrochene Abhandlung.)

Wir haben bereits angezeigt, daſs es uns zuletzt ganz einfach gelungen sey, das Atropin aus dem mit Weingeist gereinigten Belladonna-Extract durch Zusatz von ätzenden Alkalien und Behandeln der alkalischen Lösung mit Aether abzuscheiden.

Eine Unze mit Weingeist gereinigtes Extract, dem etwas Aetzkalilösung im Ueberschuſs zugesetzt wurde, lieferte anfangs, mit Aether behandelt, ein ziemlich reines, an der Luft austrocknendes, Atropin, durch wiederholtes Behandeln des alkalischen Extracts erhielt man aber mehr gefärbtes und an der Luft nicht austrocknendes Atropin; im Ganzen etwas über 1½ Gran.

Da das Reinigen des Extracts mittelst wiederholtem Behandeln mit Weingeist und Wasser, ferner mit Bleioxyd, Hydrothionsäure oder auch Kohle, höchst umständlich und langweilig war, und ein beträchtlicher Verlust nicht vermieden werden konnte, so versuchte man die Wirkung des Chlors, obgleich auch anzunehmen war, daſs dieses mächtige Agens das Atropin zerstöre.

Man leitete in die filtrirte Lösung von 2 Drachmen Belladonna-Extract in 6 Theilen Wasser, ohne es vorher mit Wein-

aber als Reagenz für die Aechtheit der ätherischen Oele zu benutzen, dazu müssen noch viele vergleichende angestellt werden. d. R.

geist zu behandeln, so lange Chlorgas, bis die Flüssigkeit fast farblos war. Unter starkem Aufschäumen beim Schütteln schied sich eine bedeutende Menge braune, zuletzt weiſsliche, harzige Masse aus, welche letztere sich aber nach einiger Zeit auch wieder färbte, ebenso nahm das Filtrat nach 18 Stunden eine rothe Farbe an. Der Geruch deutete noch auf überschüssiges Chlor hin; auſserdem hatte die Flüssigkeit noch einen besondern Beigeruch. Man versetzte sie mit überschüssigem Bleioxyd und behandelte das Gemenge mit Aether; dieser hinterlieſs beim Verdampfen eine geringe Menge braungefärbter extractartiger Masse, die an der Luft nicht austrocknete, aber deutlich alkalisch reagirte und erweiternd auf die Pupille wirkte.

In eine wässerige Lösung von 6 Drachmen desselben Extracts leitete man solange Chlor, bis die Flüssigkeit hellgelbroth gefärbt war. Sie blieb mehrere Tage stehen, wo sich die Farbe verdunkelte. Durch Behandeln mit Kalkhydrat im Ueberschuſs und Aether, wobei sich die Masse immer sehr verdickte, erhielt man nach und nach gegen 2 Gran blaſsgelbliches, an der Luft vollkommen trocken werdendes, Atropin, das auch, mit Schwefelsäure nicht vollkommen neutralisirt, beim Verdampfen in sternförmigen atlasglänzenden Kryställchen anschoſs.

Etwas unreines Atropin wurde mit Chlorwasser geschüttelt, es löste sich darin unter Abscheidung eines schmutziggelb weiſsen Pulvers. Das Filtrat war beinahe wasserklar; unter der Luftpumpe verdampft, hinterlieſs es eine gelblich gefärbte, noch sauer reagirende Masse, die nicht krystallisirte und sich mit der Zeit an der Luft etwas bräunte, übrigens sich sowohl durch den Geschmack und die Reaction als auch durch die Wirkung auf das Katzenauge als salzsaures Atropin zu erkennen gab.

Aufgemuntert durch diese guten Erfolge versuchte man die Reinigung des Belladonna-Extractes im Groſsen. — Nahe an 3 Pfund Belladonna Extract reinigte man wieder, wie früher, mit Weingeist. Einen Theil versetzte man mit überschüssiger Schwefelsäure und leitete durch die schwarzbraun gefärbte Lösung 1½ Stunden lang Chlorgas. Die ziemlich concentrirte Lösung wurde hierdurch nicht viel entfärbt, als man sie aber mit dem gleichen Volumen Wassser verdünnte, lagerten sich viel braune Flocken ab, und die Flüssigkeit wurde braunroth. Auf's Neue leitete man Chlor in dieselbe, bis sie eine weingelbe Farbe angenommen hatte, wobei sich viel braune harzähnliche Masse absonderte. Das Filtrat wurde in gelinder Wärme verdampft, es trübte sich anfangs und später verdunkelte es sich wieder stark Durch Behandeln mit überschüssigem Kalkhydrat und Aether erhielt man grünlich gefärbtes an der Luft nicht austrocknendes Atropin. Im Ganzen von 4 Unzen Extract 11 Gran.

Da die Entfärbung hierbei nicht gelang, so behandelte man den gröſsten Theil des Extracts, wie anfangs, mit Chlor, ohne vorher Schwefelsäure zuzusetzen. Man leitete solange zu, als sich noch harzähnliche Masse aussonderte, wozu viel Zeit erfordert wurde. Die gebildete harzähnliche Masse betrug sehr viel, die Flüssigkeit schäumte stark auf; das Filtrat wurde verdampft, die anfangs rothgelbe Farbe ging wieder in dunkelbraun über und es lagerte sich noch eine bedeutende Menge schwarzbraune harzähnliche Masse ab. Gleichzeitig entwickelte sich ein stechender Geruch nach Salzsäure mit einem eigenthümlichen Beigeruch. Man verdampfte darum etwas in einem Destillir-Apparat im salzsauren Kalkbade. Die übergegangene Flüssigkeit war eine Mischung von Salzsäure und Essigsäure, die einen brenzlichen Geruch besaſs. Man filtrirte das Abgedampfte auf's Neue, und versetzte die Flüssigkeit mit Kalkhydrat, wobei sich wiederum harzige Masse ausschied,

Google

dann behandelte man das Filtrat wieder mit überschüssigem Kalkhydrat und Aether und als nach 24stündigem Hinstellen sich von der bedeutenden Quantität Aether nichts absonderte, setzte man solange Weingeist hinzu, bis Scheidung erfolgte. Die ätherweingeistige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure versetzt; es entstand Trübung; man setzte solange Schwefelsäure hinzu, als noch neue Trübung entstand. Das Ganze verdickte sich zu einem gelatinösen Magma. Man befreite die Flüssigkeit durch Auspressen von dem Gyps und wusch letzteren mit Weingeist nach. Der Aether und Weingeist wurden überdestillirt, das zuletzt übergehende reagirte schwach sauer. Man neutralisirte das Destillat mit Kali; hierbei färbte sich die Flüssigkeit etwas bräunlich, dann verdampfte man sie in gelinder Wärme, bis ein groſser Theil herauskrystallisirte. Dieses Salz war Chlorkalium; die braune Mutterlauge krystallisirte nicht an der Luft. Mit salzsaurem Eisenoxyd versetzt, färbte sie sich blutroth, mit Silber-Solution gab sie noch viel Chlorsilber; mit Vitriolöl erhitzt, entwickelte sich viel salzsaures Gas; später verdunkelte sich das Gemische, ohne Kohlenoxyd zu entwickeln. Es war also ein Gemische von salzsaurem und essigsaurem Kali, durch eine organische Substanz braun gefärbt.

Den sauren Rückstand neutralisirte man mit Magnesia, setzte dann etwas Aetzkali zu, bis 1 Theil Magnesia wieder ausgeschieden war. Durch Behandeln des Gemenges mit Aether erhielt man eine ziemliche Quantität braungefärbtes Atropin, welches zu seiner Sättigung eine beträchtliche Quantität Schwefelsäure erforderte. Man vermischte es mit noch mehr unreinem schwefelsauren Atropin und zerlegte alles mit salzsaurem Baryt, das salzsaure Atropin aber mit salpetersaurem Silberoxyd. Das vom Chlorsilber getrennte Filtrat war jetzt nur noch schwach weingelb gefärbt. Eine Probe davon mit Magnesia versetzt, gab auf Zusatz von Aetzkali anfangs einen

Digitized by Google

weiſsen reichlichen Niederschlag, der sich schnell schwärzte, selbst bei Lichtausschluſs. Man versetzte das Ganze mit überschüssiger Magnesia und schüttelte mit Aether. Man erhielt nur, im Verhältniſs zum angewendeten Extract und vorzüglich der zur Neutralisation nöthigen Schwefelsäure, sehr wenig gelbliches Atropin, welches an Schwefelsäure gebunden und unter der Luftpumpe verdampft, die früher schon beschriebenen atlasglänzenden Krystalle bildete. Die rückständige Flüssigkeit versetzte man noch mit Aetzkalilauge und behandelte sie wiederholt mit Aether. So erhielt man aber nur noch wenig, meistens an der Luft feucht bleibendes, Atropin. Die Flüssigkeit war nach mehreren Tagen so erschöpft, daſs sie selbst nicht einmal Erweiterung der Pupille bewirkte. Diese auffallend geringe Ausbeute war uns sehr unerwartet, sie konnte nicht in der zerstörenden Wirkung des Chlors gesucht werden, da man aus den frühern Versuchen aus dem mit Chlor behandelten Extract eben dieselbe Menge Atropin erhielt, welche eine gleiche Quantität Extract, das nicht mit Chlor behandelt wurde, lieferte.

Da jedoch die Behandlung des Belladonna-Extractes mit Chlor ziemlich umständlich ist und man den Hauptzweck, nämlich schnell ein reines Atropin zu erhalten, nicht erreichte, so behandelte man auf's Neue zwei Pfund käufliches Belladonna - Extract blos mit Wasser, filtrirte und versetzte das Filtrat geradezu mit Aetznatron im Ueberschuſs; behandelte dann die Mischung sogleich mit dem 1½fachen Volumen Aether, welcher sich dieſsmal sogleich schied, und wiederholte diese Operation nochmals. Man erhielt nicht unbeträchtlich an der Luft bald austrocknendes Atropin, von welchem die erstere Parthie nur gelblich, die zweite aber von Chlorophyllgehalt grünlich gefärbt war. Der mit Aether behandelte Rückstand wurde mit Aetherweingeist behandelt, der Aether abgezogen, dann die rückständige Flüssigkeit mit

Schwefelsäure neutralisirt und der Weingeist abgezogen. Diesen Rückstand behandelte man wieder mit Aetznatron und Aether und erhielt noch eine Portion Atropin, welches aber nicht an der Luft austrocknete. Die ganze Ausbeute betrug 125 Gran.

Bei allen diesen Arbeiten bemerkte man, daſs dem Atropin immer noch eine Portion sogenannten Chlorophylls anhängt, in der grünfärbenden Materie der Pflanzen, mit sauer reagirendem Fett, selbst da wo das Fxtract durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol, Wasser u. s. w. oder auch mit Chlor gereinigt war. Diesen Fettsäuren nebst andern Beimischungen verdankt wohl auch das unreine Atropin mit die Eigenschaft, an der Luft nicht völlig auszutrocknen. Durch Behandeln desselben mit verdünnter wässeriger Schwefelsäure schied sich zwar der gröſste Theil ab, doch blieb immer noch etwas nebst der braunfärbenden Materie in der Lösung, und es verdankt wohl diesen oder vielleicht andern harzähnlichen Beimischungen die Lösung des unreinen Atropins in Aetherweingeist die Eigenschaft mit bläulicher Farbe zu schillern.

Um alle diese Beimischungen so viel als möglich zu entfernen, neutralisirte man sämmtliches aus den 2 ℔ Extract erhaltenes Atropin mit verdünnter Schwefelsäure aus einem Theil concentrirter Säure und 9 Theilen Wasser bestehend, wozu 102 Gran erforderlich waren. Man setzte dann etwas überschüssige Schwefelsäure hinzu und digerirte die etwa 2 Unzen betragende Flüssigkeit mit frisch bereiteter Blutlaugenkohle, (diese Blutlaugenkohle wird nach Liebig's Vorschrift erhalten, indem man 1 Theil kohlensaures Kali mit 5 Theilen frischem Blut zur Trockne verdampft, dann die Masse in einem bedeckten Tiegel so lange gelinde glüht, bis sich kein Geruch und entzündbare Gasarten mehr entwickeln,

dann laugt man sie mit Wasser wohl aus, kocht hierauf die Kohle mit eisenfreier Salzsäure und süſst wohl aus. Die erhaltene Blutlauge kann immer wieder zu neuer Arbeit benutzt werden.) unter öfterem Umschütteln, einige Stunden zum Theil in gelinder Wärme und filtrirte, das Filtrat hatte nur eine blaſs-gelbliche Farbe, während die Flüssigkeit vor der Behandlung mit Kohle ziemlich braun war. Man schlug alles mit Aetznatronlauge unter fleiſsigem Umrühren nieder. Der reichliche, anfangs weiſse, pulverartige, Niederschlag ballte sich bald zu etwas zähen Flocken zum Theil zusammen. Als die Flüssigkeit nur noch opalisirend war, wurde sie abgegossen und der Niederschlag wiederholt mit wenig Wasser unter fleiſsigem Umrühren mit einem Glasstabe gewaschen, wobei er wieder hart und fein zertheilt wurde. Die Mutterlauge und Abwaschflüssigkeiten trübten sich besonders beim Uebergieſsen aus einem Gefäſse in das andere und es lagerte sich noch ein nicht unbeträchtlicher schöner weiſser Niederschlag ab. Sämmtlicher Niederschlag wurde auf einem Filter gewaschen, bis das Waschwasser beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlieſs, dann zwischen Druckpapier wiederholt gelinde gepreſst und zuletzt in warmer Stubenluft ausgetrocknet. Es wog 35 Gran.

Da die Reinigung des Atropins durch Blutlaugenkohle so gut gelang, so saturirte man sämmtliche noch vorräthige unreine braune extractartige Reste, welche von mit Chlor behandeltem Belladonna-Extract mittelst Aether und Aetherweingeist noch ausgezogen waren, mit verdünnter Schwefelsäure; hiebei bemerkte man bei mehreren die Entwickelung einer Menge kleiner Gasblasen, ohne ausgezeichneten Geruch, wahrscheinlich Kohlensäure, die das Atropin aus der Luft angezogen hatte; die dunkelbraune Lösung digerirte man mit Thierkohle, es bedurfte aber weit mehr davon und längerer Einwirkung zur Entfärbung. Sie gelang jedoch fast vollständig.

Das fast wasserhelle Filtrat trübte sich aber nicht auf Zusatz von Aetznatron; man verdampfte es darum bis auf ein geringes Volumen; wo Aetznatron 6 Gran eines etwas schmutzig weiſslichen krystallinischen Atropins fällte; eine sehr geringe Ausbeute! Da die Flüssigkeit nur wenig sauer reagirte und die Röthung an der Luft verschwand, so vermuthete man, daſs die Kohle noch Atropin enthalte. Sie wurde deshalb mit Säure-haltendem Wasser ausgesüſst, das Filtrat verdampft und mit Aetznatron gefällt. Man erhielt aber noch nicht 1 Gran schmutzig-graues Atropin. Demnach ist es nicht unwahrscheinlich, daſs ein Theil Atropin durch die Thierkohle zerstört wurde. In jedem Fall muſs man beim Entfärben der Flüssigkeit nicht zu viel zusetzen und die Einwirkung nicht länger fortsetzen, als bis die grünlich concentrirte Flüssigkeit blaſsgelb ist. Man erhält dennoch ganz weiſses Atropin durch Fällen mit Aetznatron. (Vergl. auch S. 58.)

Das reine, durch Präcipitation zuerst erhaltene Atropin war ein schön weiſses trocknes Pulver, mit glänzenden Krystalltheilchen untermengt, völlig geruchlos. Ein Theil erforderte bei 14—16° R. 500 Theile Wasser zur Lösung. — Im vierten Theil der Lösung lieſs sich nach und nach 1 Gran Atropin durch Kochen auflösen, ohne daſs sich beim Erkalten die Flüssigkeit trübte. Bei weiterm Zusatz von ¼ Gran löste sich dieser ebenfalls in der Hitze, aber beim Erkalten trübte sich die Lösung. Zu 42 Gran dieser trüben Lösung setzte man noch 1 Gran Atropin hinzu, jetzt löste sich auch bei anhaltendem Kochen nicht alles vollständig. Das Ungelöste war halb geschmolzen. B e i m E r k a l t e n d e r L ö s u n g k r y s t a l l i s i r t e j e t z t e i n g r o ſ s e r T h e i l A t r o p i n i n f a r b l o s e n g l ä n z e n d e n b ü s c h e l f ö r m i g g r u p p i r t e n z a r t e n P r i s m e n o d e r N a d e l n h e r a u s; die trocken ¾ Gran wogen. Das von den Krystallen Abgesonderte, in ein Klümpchen geschmolzene, welches in der Kochhitze ungelöst blieb,

wog ½ Gran. Also lösen 58 Theile kochenden Wassers 1 Theil Atropin, ohne daſs beim Erkalten der Lösung etwas herauskrystallisirt, durch anhaltendes Kochen nehmen aber 30 Theile Wasser 1 Theil Atropin auf; beim Erkalten scheidet sich jedoch hiervon ein groſser Theil in Krystallen aus.

Daſs Weingeist das vorzüglichste Lösungsmittel des Atropins ist, wurde bereits in der frühern Abhandlung angeführt. Zur weitern Bestimmung der Löslichkeit desselben wurde ½ Gran reines Atropin mit ungefähr 2 Gran absolutem Alkohol in Berührung gebracht, der gröste Theil desselben löste sich schnell darin, doch blieb etwa ¼ in der Kälte ungelöst, beim Erwärmen löste sich alles schnell, die Lösung blieb aber auch beim Erkalten klar. Beim Verdampfen derselben in gelinder Wärme lagerte sich ein Theil als eine farblos durchsichtige Glas-ähnliche Masse ab, welche später zum Theil sich in rundliche, weiſse, krystallinische Häufchen verwandelten; der gröste Theil krystallisirte aber in denselben stern- und büschelförmig gruppirten zarten glänzenden Prismen, wie aus der wässerigen Lösung.

Ein Theil von demselben Atropin erforderte 63 Theile absoluten Aether bei gewöhnlicher Temperatur zur Lösung. In der Hitze nahmen diese noch ½ Theil auf, die Lösung blieb auch beim Erkalten klar. — Bei diesen Lösungen schieden sich sehr wenige nicht wägbare Flocken von Eisenoxyd und Manganoxyd aus, von der Blutlaugenkohle herrührend.

10 Gran von diesem Atropin wurden 2 Stunden lang einer Temperatur von 30—40° ausgesetzt; sie verloren nichts an Gewicht und veränderten sich durchaus nicht. Zur genauen Neutralisation erforderten sie 1,7 Gran einfach Schwefelsäurehydrat. Man zerlegte die wässerige Lösung mit essigsaurem Baryt und erhielt 4 Gran geglühten Schwerspath. Dieser Versuch entspricht einem Mischungsgewicht für das Atropin gleich

Digitized by Google

290, Wasserstoff als 1 angenommen, oder nach **Berzelius**, Sauerstoff als 100, gleich 3633,444.

Das essigsaure Atropin wurde in gelinder Wärme verdampft, durch Zufall ging der gröſste Theil verloren, allein der verdampfte Rest zeigte nach ein Paar Tagen deutlich dieselben Kryställchen in sternförmigen Gruppen wie reines und schwefelsaures Atropin. Die Krystalle lösten sich aber nicht vollständig in Wasser, und während dem langsamen Austrocknen in der Wärme bemerkte man den Geruch nach Essigsäure.

Man sättigte 1 Gran Atropin genau mit Salzsäure und überlieſs die wasserhaltige Lösung dem Verdampfen; sie trocknete zu einer klaren firniſsartigen Masse aus, die aber nach einigen Tagen in einer Wärme von 30 — 40° R. anfing, Häufchen von sternförmig gruppirten Krystallen zu bilden. Sie wurde jetzt der gewöhnlichen Lufttemperatur ausgesetzt. Nach 8 Tagen hatte sich das Ganze in zarte büschelförmig gruppirte verästelte Nadeln verwandelt, die luftbeständig waren, und sich in Wasser leicht und vollständig lösten. Die Lösung reagirte sehr schwach alkalisch.

Es wurde ferner 1 Gran mit Salpetersäure gesättigt. Die Lösung trocknete unter gleichen Umständen zu einer firniſsartigen Masse aus, an der nichts Krystallinisches zu erkennen war. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt, zog sie Feuchtigkeit an, wurde extractartig, blieb übrigens unverändert farblos.

Ferner wurde 1 Gran mit Weinsteinsäure gesättigt; die Verbindung trocknete in gelinder Wärme zu einer farblos durchsichtigen Masse aus, an der man auch nach ein Paar Wochen nichts Krytallinisches bemerkte. An der Luft zog sie bei gewöhnlicher Temperatur etwas Feutigkeit an.

Die alkalische Flüssigkeit, woraus man das Atropin mit Aetznatron gefällt hatte, wurde sogleich wiederholt mit Aether

behandelt. Der Auszug hinterlieſs noch 8 Gran etwas gelblichen Atropins, welches in gelinder Wärme ebenfalls, jedoch sehr langsam, in schönen sternförmig gruppirten Krystallen anschoſs. Aus den Abwaschflüssigkeiten wurden noch einige Grane gelbliches, beim Austrocknen in gelinder Wärme krystallisirendes, Atropin erhalten.

Der bedeutende Verlust, welchen man jeder Zeit bei Behandlung der Atropinsalze mit Silbersolution und Aetzkali oder Aetznatron erhielt, machte es wahrscheinlich, daſs es hierbei zum Theil, selbst in der Kälte, zerlegt werde. Man löste demnach ½ Gran Atropin in sehr verdünnter Salpetersäure auf, versetzte die Lösung mit Silbersolution und setzte nun so viel Aetznatron zu, daſs ein Theil des Silbersalzes zerlegt wurde. Nach ein Paar Stunden strich man etwas von der mit Säure neutralisirten Flüssigkeit auf's Katzenauge, es erregte noch Erweiterung der Pupille. Man setzte auf's Neue bis zur völligen Zerlegung des Silber- und Atropinsalzes noch etwas überschüssiges Aetznatron hinzu. Nach 12 Stunden wirkte die Flüssigkeit durchans nicht mehr erweiternd auf die Pupille.

Etwas in Wasser gelöstes Atropin wurde mit frischgefälltem Silberoxyd versetzt und damit nach ½ Stunde einer Katze auf's Auge gestrichen, es erregte beträchtliche Erweiterung der Pupille; auch nach 24 Stunden wirkte es noch eben so stark auf das Katzenauge, und die übrigen Reactionen zeigten, daſs das Atropin unverändert war.

Schon früher beobachtete man auch, daſs eine freies Alkali haltende Lösung von Atropin, welche durch wiederholtes Behandeln mit Aether von dem gröſsten Theil des Atropins befreit war, aber noch bedeutend erweiternd auf die Pupille wirkte, diese Eigenschaft nach einigen Tagen völlig verlor! — Man versetzte daher die Lösung von ½ Gr. durch sehr verdünnte Salpetersäure gesättigten Atropins mit

überschüssigem Aetznatron, es entstand eine schwache opalisirende Trübung, die aber bald verschwand. Als man nach 24 Stunden etwas von dem Gemisch auf's Katzenauge strich, *erregte es durchaus keine Erweiterung der Pupille mehr!*

Bei der Einwirkung der fixen Alkalien auf Atropin bemerkt man neben Bräunung der Flüssigkeit nur die Entwickelung von *Ammoniak*! —

Um das durch Zerstörung des Atropins mittelst Alkalien neben Ammoniak gebildete Produkt etwas näher kennen zu lernen, saturirte man die S. 48. mit Silbersolution, Magnesia und Aetznatron behandelte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und verdampfte bis fast zur Trockne. Die trockne Salzmasse digerirte man mit Weingeist, welcher sich braun färbte; man filtrirte und verdampfte den Weingeist, Alkali im Ueberschuſs entwickelte beträchtlich Ammoniak; man saturirte jetzt die sauer reagirende Flüssigkeit mit Ammoniak, verdampfte auf's Neue fast zur Trockne, versetzte den Rückstand wieder mit Weingeist, wo sich viele unlösliche schwarzbraune Flocken abschieden; die davon getrennte Flüssigkeit versetzte man mit Aether, es entstand nun Trübung und Ablagerung einer extractartigen Masse, welche sich in Wasser unter Abscheidung von viel schwärzlichen Flocken zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit löste, von widerlich bitterm und stechend salzigen Geschmack. — Die ätherweingeistige Lösung hinterlieſs beim Verdampfen eine gelbbraune dickliche Flüssigkeit von eckelhaft bitterm und stechendem Geschmack, in welcher wenige dunkelbraune Flocken schwammen; sie reagirte sauer; mit Wasser trübte sie sich stark und es schieden sich wieder viele dunkelbraune Flocken aus. In Alkohol war sie sehr leicht löslich, Aether griff sie langsam an und färbte sich nach und nach braungelb. Das Filtrat der wässerigen Lösung wurde durch Barytsolution nicht getrübt. Silbersolution

bildete aber käsige Flocken von Chorsilber. Aetznatron entwickelte Ammoniak; gleichzeitig entwickelte sich derselbe Geruch, den man jeder Zeit bei der Destillation von Belladonna mit ätzenden fixen Alkalien wahrnimmt. Schon beim Verdampfen des Auszugs für sich, nachdem der Aether und Weingeist entfernt waren, bemerkte man diesen Geruch; aber auf Zusatz von fixen Alkalien, entwickelte er sich deutlicher. — Diese Substanz, so wie die ausgeschiedenen Flocken müssen also nebst Ammoniak als die Produkte der Zerlegung des Atropins mittelst fixen Alkalien angesehen werden; daſs sie keine giftige Eigenschaften haben, beweist das negative Verhalten des Ganzen auf das Katzenauge, so wie die frühern Versuche. Sie verdienen indessen genauer untersucht zu werden.

Nicht wahrscheinlich war es, daſs Ammoniak zerlegend auf Atropin einwirke; und der Versuch bestätigte dieses. Man versetzte die wässerige Lösung mit Salmiakgeist; nach 24 Stunden wirkte das mit Salzsäure neutralisirte Gemische noch stark erweiternd auf die Pupille. Es wurde jetzt zum Kochen erhitzt, und so lange gekocht, bis alles Ammoniak verjagt war. Der Rückstand verhielt sich als unveränderte wässerige Atropinlösung.

Man saturirte 16 Gran lufttrocknes grüngelbliches Atropin mit wässeriger Schwefelsäure, filtrirte die trübe Lösung, erhitzte zum Kochen, und versetzte das 1½ Unzen betragende hellgelb-bräunliche Filtrat mit überschüssigem Aetzammoniak; es entstand starke Trübung und Ablagerung von gelblichem geschmolzenem Atropin. Nach 24 Stunden waren 6 Gran sehr schön krystallisirtes Atropin angeschossen.

Um die Wirkung der kohlensauren fixen Alkalien so wie der erdigen Alkalien auf Atropin kennen zu lernen, versetzte man die concentrirte wässerige Lösung von 1 Unze ungereinigtem Belladonna-Extract mit überschüssigem einfach

kohlensaurem Kali, behandelte die Mischung wiederholt mit Aetherweingeist. Der Rückstand wirkte noch schwach auf's Katzenauge; nach 24 Stunden wirkte derselbe, obgleich er nochmals mit Aether behandelt wurde, doch noch deutlich auf's Katzenauge.

Die olivengrüne ätherweiugeistige Lösung wurde mit Schwefelsäure etwas im Ueberschuſs versetzt und abdestillirt. Es schied sich viel Chlorophyll aus. Man neutralisirte die davon getrennte braune Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und filtrirte. Das Filtrat erschien etwas heller; in gelinder Wärme zur Trockne verdampft, hiuterlieſs es 16 Gran einer dunkelbrauuen extractartigeu Masse, diese löste man in wenig Wasser, wobei sie sich trübte, uud schüttelte die Lösung mit wenig nasser Blutlaugenkohle. Das noch ziemlich braun gefärbte Filtrat versetzte man mit kohlensaurem Kali, und erhielt gegeu 5 Gran noch ziemlich dunkel gefärbtes Atropin. Aus der Mutterlauge erhielt mau noch durch Behandlung mit Aether ein wenig gelbliches nicht krystallisirendes Atropin.

Eiue Unze Extract, in Wasser gelöst, versetzte man mit Kalkhydrat, und behandelte dieses mit Aetherweingeist, jedoch nur zweimal, während das vorhergeheude viermal damit behandelt wurde. Die Lösung war viel reiner grün, nicht so dunkel, der Rückstaud ballte sich käseartig zusammen, er reagirte ebenfalls noch schwach auf's Katzenauge. Nach 24 Stundeu wirkte er noch ebeu so auf's Katzenauge, selbst uach 4 Tagen. — Der ätherweingeistige Auszug wurde ebenfalls mit Schwefelsäure versetzt und abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt u. s. w. behandelt, es wurden auch 16 Gran eiues weit helleren extractartigen Rückstandes erhalten, welcher mit Blutlaugenkohle und kohlensaurem Kali behaudelt 3 Gran weit reineres Atropin lieferte. — Aus der Mutterlauge und den Abwaschwassern erhielt man durch Behandlung mit Aether noch $^3/_4$ Gran weiſses sehr schön krystallisirendes Atropin.

Das noch unreine durch Fällen mit kohlensaurem Kali erhaltene Atropin von beiden Proben sättigte man mit Schwefelsäure, das erste brauste dabei anfangs stark auf. Das zweite reinere, viel weniger. Beim Glühen einer Probe blieb etwas schwefelsaures Kali zurück. Die etwa 2 Drachmen betragende trübe braune Flüssigkeit versetzte man mit 8 Gran noch etwas feuchter bröckelnder Thierkohle, und digerirte ein Paar Stunden in der Sonnenwärme, unter fleiſsigem Schütteln; das bis auf eine halbe Unze verdünnte Filtrat war nur noch blaſs gelbbräunlich gefärbt; man zersetze es mit einer ziemlich concentrirten Lösung von anderthalb kohlensaurem Kali im Ueberschuſs, es entstand ein anfangs ganz weiſser, dann graulich werdender, zusammenballender Niederschlag, der, ausgewaschen und getrocknet, wieder weiſs wurde, aber noch nicht ganz 3 Gran wog. Das Filtrat trübte sich auf Zusatz von kohlensaurem Kali auf's Neue. Dieselbe Trübung bewirkte Kochsalz Man versetzte es daher mit Kochsalz, so viel sich darin lösen konnte, sammelte den sich als Rahm auf die Oberfläche ablagernden Niederschlag, wusch ihn aus und erhielt so noch 1 Gran ganz weiſses Atropin, dem aber noch etwas kohlensaures Kali und Kalk (vom Kochsalz herrührend) anhing.

Etwa ⅛ Gran Atropin löste man in verdünnter Schwefelsäure auf und versetzte die Lösung mit überschüssiger kohlensaurer Kalilösung, so daſs das Ganze etwa 2 Drachmen betrug. Die Lösung reagirte stark auf's Katzenauge, nach 24 Stunden zeigte sich keine Verminderung der Wirkung, eben so wenig nach 48 Stunden.

Daſs die Thierkohle, wenn sie im Ueberschuſs und zu lange Zeit auf Atropinsalz einwirkt, letzteres zerlegt, machte der bedeutende Verlust beim Reinigen desselben mit Blutlaugenkohle sehr wahrscheinlich (S. 51.). Um dieses durch einen direkten Versuch zu erproben, löste man ¾ Gran salpetersaures

Atropin in etwa 1 Drachme Wasser und versetzte die Lösung mit ziemlich viel nasser Blutlaugekohle, schon nach ¼ Stunde Schütteln hatte das Gemenge allen bittern Geschmack verloren und wirkte durchaus nicht mehr auf's Katzenauge!

Auf ½ Gran Atropin lieſs man ein Paar Stunden lang Chlorgas einströmen; es schmolz bald zu einer blaſsgelblichen Masse, welche aber bei längerer Berührung mit Chlor keine weitere Veränderung erlitt. Die Verbindung löste sich leicht in Wasser, die Lösung verhielt sich als salzsaures Atropin, Kali schlug ein etwas weiches klebendes Atropin daraus nieder, übrigens zeigten Reagentien keine weitere Veränderung des Atropins an.

Concentrirte Salpetersäure löste ganz weiſses, gefälltes Atropin rasch in der Kälte unter schwacher blaſsgelblicher Färbung auf, beim Erhitzen färbte sich die Mischung orangegelb, es entwickelten sich wenig rothe Dämpfe und beim Kochen wurde die Flüssigkeit wasserklar. Man erhitzte sie ein Paar Minuten zum Kochen, sättigte sie dann mit Aetzammoniak, wo sie sich gelb färbte. Salzsaurer Kalk bewirkte keine Fällung von kleesaurem Kalk; die Salzlösung schmeckte stechend zugleich bitter; Gallustinktur bildete aber einen häufigen flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von Essigsäure verschwand. Iodtinktur bewirkte kermesartige Färbung und Verdickung. Auf das Katzenauge wirkte die Lösung aber nur schwach Papillen erweiternd.

Concentrirte Schwefelsäure löste Atropin in der Kälte langsam, aber ohne Färbung. Beim Erhitzen wurde die Mischung roth, dann schwarz, und beim Erhitzen bis zum Kochen entwickelte sich schweflichte Säure. Die schwarze Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gesättigt und etwas davon auf's Katzenauge gestrichen, es bewirkte keine Erweiterung der Pupille.

Digitized by Google

Aus allen diesen Versuchen erhellt, daſs Atropin durch Säuren, selbst Salpetersäure, Schwefelsäure und Chlor, in der Kälte nicht oder nur wenig zersetzt wird. Nur in der Hitze zerstört es Schwefelsäure, Salpetersäure selbst da etwas schwierig. Eben so wenig wirkt Ammoniak zersetzend darauf ein, desgleichen die reinen fixen kohlensauren und erdigen Alkalien in der Kälte. Dagegen zerlegen reine ätzende fixe Alkalien die Lösung selbst in der Kälte vollständig, aber viel langsamer als in der Hitze. Es ist darum wesentlich, bei Bereitung des Atropins jeden Ueberschuſs derselben zu vermeiden oder statt derselben kohlensaure oder erdige Alkalien, auch Ammoniak anzuwenden. — Eben so zerstörend wirkt Thierkohle darauf ein. Man hüte sich daher, bei Anwendung derselben zu viel zu nehmen und zu lange zu degeriren. Es erklären sich so die bedeutenden Verluste bei diesen Arbeiten!

Ein Pfund käufliches Belladonna-Extract wurde in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat bis auf etwa ¾ ℔ in gelinder Wärme verdampft. Dann versetzte man es nach und nach mit 3 Unzen mit Wasser zur Milch abgeriebenem Kalkhydrat, lieſs das Gemenge unter fleiſsigem Schütteln einige Stunden kalt in Berührung, vermischte es dann mit ungefähr 2 ℔ Alkohol, unter tüchtigem Umschütteln setzte man hierauf 1 ℔ Aether zu, wo sich die Flüssigkeit leicht absonderte, die man von dem coagulirten Rückstand abgoſs, setzte demselben nochmals 1 ℔ Alkohol zu und befreite ihn zuletzt durch Pressen in der kleinen Beindorf'schen Presse möglichst von Weingeist. So erhielt man einen bröckelnden fast pulverigen erschöpften Rückstand, der nach ein Paar Tagen ein schwarzes harzähnliches Ansehen bekam. Sämmtlichem Auszug setzte man so lange Aether zu, als er sich trübte, wozu im Ganzen eben so viel als man Weingeist verwendete, erforderlich war. Es lagerte sich eine dunkelbraune

Digitized by Google

wässerige Flüssigkeit ab, und der ätherisch-geistige Auszug hatte eine blaſsgelbliche Farbe, dabei aber die Eigenschaft, bei reflectirtem Lichte schön blau zu schillern. Man saturirte mit verdünnter Schwefelsäure, es entstand bald Röthung des Lackmuspapiers, die aber an der Luft immer wieder verschwand, bis eine beträchtliche Quantität zugesetzt war. Die Flüssigkeit hatte jetzt das Schillern gänzlich verloren; durch Zusatz von Ammoniak konnte man es wieder hervorrufen. Aus dem säuerlichen Gemische lagerte sich nebst etwas bräunlicher Flüssigkeit ein weiſses pulverig krystallinisches, in Alkohol unlösliches, in Wasser leicht lösliches Salz aus, das schwefelsaures Kali war. — Von der klaren blaſsgelben Flüssigkeit wurden der Aether und Weingeist abdestillirt und der Rückstand bis auf 1 ½ Unzen im Wasserbade verdampft. Er war braun gefärbt. Während dem Abdampfen bildeten sich auf der Oberfläche irisirende Häutchen, und es hatte sich eine beträchtliche Menge dunkelbraune, zähe, harzähnliche Masse abgesondert. Diese war unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Die Lösung schmeckte bitter, reagirte weder sauer noch basisch. Auch in wässerigen Säuren war sie löslich. Zusatz von Ammoniak machte, daſs die Flüssigkeit schön blau schillerte; auf Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure verschwand das Schillern, welches durch neuen Zusatz von Ammoniak wieder hervorgerufen werden konnte! Beim Verdünnen der von dieser Substanz getrennten Atropinhaltigen Flüssigkeit mit Wasser trübte sie sich. Man setzte nun einer Probe so lange Wasser zu, bis das Filtrat sich nicht mehr mit Wasser trübte, wozu jedoch sehr viel erforderlich war. Kohlensaures Kali schlug ebenfalls schwarzbraune Flocken daraus nieder und entfärbte die Flüssigkeit etwas. Um die zu starke Verdünnung zu vermeiden, neutralisirte man daher die hellbraune 6 Unzen betragende Flüssigkeit vorsichtig mit kohlensaurem Kali, wobei jeder Ueber-

schuſs vermieden wurde, und filtrirte. Die ausgesonderten Flocken verhielten sich wie die oben erwähnte harzige Masse. Man versetzte das Filtrat, so lange Trübung entstand, mit Aetzammoniak, unter fleiſsigem Umrühren; es schied sich anfangs nur wenig Atropin in bräunlichen Flocken aus; die Flüssigkeit blieb dünn nnd schillerte stark. Man setzte etwas zerfallenes Glanbersalz zu, worauf neue Trübung entstand. Nach 12 Stunden hatten sich nur 18 Gran Atropin in glänzenden Kryställchen, mit dunkeln Harzflocken, nntermengt ausgeschieden. Man setzte jetzt dem Filtrat noch so viel zerfallenes Glanbersalz zu, als sich löste und lieſs das Gemenge 24 Stunden stehen. Es hatten sich nur wenige Grane eines schmutzig-grauen Atropins ausgeschieden. Die Mutterlauge war jetzt ein wenig mehr entfärbt, schillerte aber noch stark. Sämmtliches unreine Atropin kochte man mit der 40fachen Menge Wasser und filtrirte kochend heiſs. Es schieden sich schwarzbraune öläbnliche Flocken ab, aber nach 24 Stunden hatte sich kein weiteres Atropin ausgeschieden. Man versetzte die Lösung wieder mit zerfallenem Glaubersalz, wo sich nur 6 Grane ziemlich reines Atropin abschied! — Sämmtliche Mutterlauge sättigte man mit Schwefelsäure und verdampfte auf dem Wasserbade. Bald bildeten sich wieder balsam-ähnliche braune Tropfen, welche schnell zunahmen und die Flüssigkeit entfärbte sich. Als sie ziemlich concentrirt war, filtrirte man; sie trübte sich beim Erkalten. Man versetzte das kalte Filtrat mit kohlensaurem Kali; es schied sich aber kein Atropin aus. Dagegen war die Flüssigkeit sehr stark ammoniakalisch! — Höchst wahrscheinlich war es hiernach, daſs das freie Säurehaltende Atropinsalz in der Hitze des kochenden Wassers zerlegt wurde, und die so häufig wahrgenommene Bildung der braunen balsamartigen Substanz in der concentrirten Flüssigkeit rührte von zerlegtem Atropin her!

Digitized by Google

Dieses durch einen direkten Versuch zu entscheiden, wurde eine geringe Menge etwas freie Säure haltende, reine schwefelsanre Atropinlösung auf dem Wasserbad verdampft. Der Rückstand war bräunlich und löste sich mit etwas Trübung in Wasser, mit kohlensaurem Kali neutralisirt schieden sich bräunliche Flocken aus; Aetzkalk im Ueberschuſs zu der kalten Lösung gesetzt entwickelte Ammoniak. Hiernach ist die Zerlegung des freie Säure haltenden schwefelsauren Atropins in der Kochhitze des Wassers dargethan, und sie scheint bei unreinem Atropin noch schneller zu erfolgen.

Nach allen diesen Erfahrungen glauben wir die letzteren Bereitungsarten des Atropins als die einfachsten zur Darstellnng desselben aus den Blättern oder deren Extract empfehlen zu können. Jedoch mit der Vorsicht, beim Verdampfen der concentrirten Lösung die Kochhitze des Wassers zu vermeiden! Sollte das Atropin nicht ganz rein seyn, so läſst es sich leicht durch Umkrystallisiren, indem man es in der geringsten Menge Wasser durch Kochen löst, oder indem man es in Weingeist löst und verdampft, reinigen. Die Anwendung von Blutlaugenkohle ist immer, unter gehöriger Vorsicht, sehr zweckmäſsig, ein Verlust ist aber nicht zu vermeiden.

Unsere Angaben über die Eigenschaften des Atropins (S. 77 ff. des 5ten Bandes) erleiden dnrch diese neueren Erfahrungen folgende Erweiterungen und Berichtigungen:

Reinstes Atropin krystallisirt leicht aus seinen Lösungen in büschel- oder sternförmig vereinigten, farblos durchsichtigen, seidenglänzenden, zarten Prismen.

Sein Schmelzpunkt liegt dem Siedpunkt des Wassers nahe. Es ist geruchlos, und unreines Atropin hat den früher bemerkten widrigen Geruch.

Das Mischungsgewicht ist geringer, als früher angegeben wurde. (Vergl. S. 52 und S. 65.)

Die wässerige Lösung ist auch geruchlos.

Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur nur 1/500 Atropin auf, in der Siedhitze aber löst es nach und nach 30 Theile, von welchem aber erst, nachdem es mehr als 53 Theile aufgenommen hat, ein Theil beim Erkalten herauskrystallisirt.

Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa den 8ten Theil, in der Siedhitze weit mehr.

Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur 1/63, in der Wärme noch halb mal so viel; die Lösung trübt sich nicht beim Erkalten. — Beide Lösungen verbreiten, besonders wenn die Lösungsmittel zum Theil verdampft sind, den eigenthümlich widerlichen Geruch des unreinen Atropins Diese Geruchentwickelung scheint auf eine langsame Zersetzung hinzudeuten.

Aetzende reine fixe Alkalien so wie Thierkohle zerstören das Atropin auf nassem Wege, selbst in der Kälte, nach nnd nach vollständig!

Kohlensaure Alkalien so wie erdige Alkalien wirken in niederer Temperatur nicht merklich verändernd auf Atropin. — Eben so ist

Aetzammoniak, selbst in der Hitze, ohne Wirkung auf Atropin. — Desgleichen

Silberoxyd.

Säuren wirken in der Kälte nicht verändernd auf Atropin und schützen es eher vor Veränderung, Salpetersäure wirkt selbst in der Hitze nur langsam zerstörend darauf ein. Schwefelsäure zerstört es aber in der Hitze schnell.

Chlor wirkt auch nur unbedeutend veränderd auf Atropin.

Die concentrirte wäſserige Lösung der Atropinsalze wird, besonders wenn sie starke wenig flüchtige Säuren im Ueberschuſs enthält, in der Kochhitze des Wassers nach und nach zerlegt. Ueberhaupt scheinen die wäſserigen Lösungen des Atropins in der Hitze leicht zerlegt zu werden.

Medicinische Anwendung des Atropins.

Die wässerige Lösung ist ein vortreffliches Mittel zur Erweiterung der Pupille! Da sie gar keine weitere reitzende Eigenschaften zeigt, so ist sie dem Extract bei weitem vorzuziehen. Auch hat man es ganz in seiner Gewalt, damit die Erweiterung auf längere oder kürzere Zeit zu bewirken, je nachdem das Mittel concentrirt oder verdünnt angewendet wird. Dieselbe Lösung kann auch innerlich angewendet werden.

Die Atropinsalze sind vorzüglich als Arzneymittel geeignet und möchten, wegen ihrer Sicherheit, allen Präparaten der Belladonna vorzuziehen seyn. Unter denselben verdienen besonders das leicht krystallisirbare schwefelsaure und salzsaure Atropin Beachtung. Ein Theil Atropinsalz kommt in seiner Wirkung ungefähr 200 Theilen Extract oder 600 Theilen Kraut gleich. Doch ist es sicherer, anfangs wegen der Reinheit dieser Produkte und der wahrscheinlich gröſsern Intensität ihrer Wirkung im Verhältniſs eher weniger als mehr zu nehmen.

Analyse des Atropins;

von

Justus Liebig.

Zur Analyse diente das nach S. 51. durch Fällen erhaltene ganz weiſse Atropin.

0,382 Grm. lufttrockenes Atropin lieferten 0,979 Kohlensäure und 0,280 Grm. Wasser; ferner nehmen 0,312 Grm. in trocknem salzsaurem Gase um 0,059 Grm. zu, demnach nehmen 100 Theile lufttrockenes Atropin 18,9 Theile trockne Salzsäure auf. In dem Momente, wo das salzsaure Gas das Atropin berührte, erhitzte es sich und schmolz zu einer vollkommen durchsichtigen gelblichen Masse zusammen, welche sich im Wasser vollkommen löste, und Lackmuspapier röthete. Dieses Salz krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in concentrisch strahlig-gruppirten, glänzenden Prismen, und ist luftbeständig. — Das Mischungsgewicht des Atropins ist nach diesem Versuch 2400,0 = 100; berechnet man den Stickstoffgehalt nach der entsprechenden Menge Salzsäure, so gibt obige Analyse folgende Zahlen:

7,519	Stickstoff
70,986	Kohlenstoff
8,144	Wasserstoff
13,351	Sauerstoff
100,000	

Berechnet man dieses Resultat auf das gefundene Mischungsgewicht, so erhält man:

				in 100 Theilen:
2	Atome	Stickstoff	177,036	7,55
22	—	Kohlenstoff	1681,162	71,68
30	—	Wasserstoff	187,194	7,98
3	—	Sauerstoff	300,000	12,79
			2345,392	

Die Analysen konnten aus Mangel an reinem Atropin nicht vervielfältigt werden; es ist aber nicht wahrscheinlich, daſs Wiederholungen die Zahlen dieser Formel merklich geändert haben würden *).

Mit Kalihydrat erhitzt, entwickelt das Atropin reichlich Ammoniak.

Ueber
die Darstellung des Atropins in weissen Krystallen;

von dem Apotheker Mein zu Neustadt-Göders.

Vorwort.

Als ich im August 1831. das Vergnügen hatte, Herrn Apotheker Mein in Norderney kennen zu lernen, hörte ich mit groſsem Interesse, daſs es ihm gelungen sey, ein krystallinisches Atropin darzustellen. Mit einer kleinen Probe, welche mir Herr Mein mitzutheilen die Güte hatte, stellte mein College, Herr Prof. Müller, einige Versuche an, wobei das Präparat eine zwar narkotische, jedoch nicht sehr energische

*) Dieses MG. ist also noch kleiner, als es S. 52 gefunden wurde, und die gesättigten Atropinsalze, welche starke Säuren enthalten, reagiren sauer. Neutralisirt man aber Atropin genau mit einer starken Säure, so erhält man eine basische Verbindung. Atropin verhält sich also wie Chinin und Cinchonin. Die basischen Atropinsalze sind es aber vorzüglich, welche zum Theil leicht und ausgezeichnet krystallisiren. Sauer reagirende Atropinsalze konnten wir bis jetzt nicht zum Krystallisiren bringen, sie ziehen alle Feuchtigkeit aus der Luft an. (Vergl. jedoch oben salzsaures.) G. u. H.

Wirkſamkeit zeigte. — Meinen Wünschen, die Darstellungsweise des Atropins bekannt zu machen, konnte Herr Mein, durch vielseitige Geschäfte verhindert, erst jetzt nachkommen. Mit Vergnügen theile ich nun den eben erhaltenen Aufsatz meinem verehrten Freund Geiger mit der Bitte um die Aufnahme desselben in seiner geschätzten Zeitschrift mit, hoffend, daſs ihm die Bearbeitung eines Gegenstandes, um den er sich selbst so bedeutende Verdienste erworben, doppelt willkommen seyn wird.

Bonn den 7. April 1833.

Nees v. Esenbeck. *)

*) Vorigen Herbst, als wir uns mit Darstellung des Atropins beschäftigten, theilte mir mein Freund Nees von Esenbeck die Nachricht von der Entdeckung des Atropins durch Herrn Mein mündlich mit; auch erwähnt er dieser Entdeckung in den Nachträgen des dritten Theils seines Handbuchs der medicinisch-pharmaceutischen Botanik S. 530. Seine Aeuſserung aber, daſs es nur schwache narkotische Wirkungen zeige, erregte bei mir Miſstrauen in dieses Mein'sche Atropin. Ich schickte später Freund Nees v. Esenbeck eine Probe von unserm Atropin, und erhielt von demselben nachher ein Muster, das ich alsbald für ziemlich reines Atropin erkannte! Die schwache Wirkung konnte deshalb nur davon herrühren, daſs man es den Thieren in Substanz beibrachte, wo es weit weniger wirksam ist, als in wenig Weingeist gelöst, und so den Thieren beigebracht, daſs es längere Zeit im Rachen verweilt. Auch kommt es darauf an, welche Thiere man zu Versuchen wählt. Kaninchen sind wenig empfänglich für diese Gifte. Wir fütterten früher schon eins mit Belladonna-Blättern, welche es begierig in bedeutender Menge fraſs, ohne die geringste nachtheilige Wirkung. Demselben Kaninchen brachte man eine Unze *Succus Belladonnae* in den Magen, und es zeigten sich durchaus keine Vergiftungs-Symptome. Während Vögel und fleischfressende Säugethiere sehr empfindlich dafür sind!

Herrn Mein gebührt also die Ehre, das Atropin zuerst rein dargestellt zu haben! Zu bedauern ist es, daſs er die Bereitungsart nicht früher bekannt machte. Vielleicht schreckten ihn die so abweichenden Angaben von Brandes ab und machten ihn selbst in sein Atropin miſstrauisch! Gr.

In Ermangelung einer gehörigen Menge frischen Krautes der *Atropa Belladonna* oder einer hinreichenden Menge eines gutbereiteten frischen Extracts desselben, nahm ich zu meinen Versuchen die bekanntlich sehr stark wirkende Wurzel der Belladonna im getrockneten Zustande. Die Wurzeln, die mir zu der Darstellung des Atropins dienten, hatte ich in einem niedrig gelegenen und daher feuchten Gartengrunde, aus humusreichem lehmigen Sand bestehend, selbst gezogen. Sie waren von zwei- und dreijährigen Pflanzen entnommen, im Spätherbste gegraben, gut gesäubert, schnell in warmer Luft getrocknet und gegen Luftfeuchte geschützt, aufbewahrt worden. So behandelt waren sie schwer und voll und auf der Bruchfläche schwach harzartig-glänzend.

Eine beliebige Menge, etwa 24 Theile dieser Wurzeln, wurden, höchst fein gepülvert, mit 60 Theilen eines Weingeistes von 86—90 p. Ct. mehrere Tage in Digestion gestellt, dann stark ausgepreſst und dies noch einmal mit einer gleichen Menge des Weingeistes wiederholt. Die vereinigten und filtrirten Tinkturen wurden dann mit 1 Theil pulverig-trockenem Kalkerden-Hydrats durch Anreiben genugsam vermengt, und während 24 Stunden oft geschüttelt. Nachdem durch Filtriren die Flüssigkeit von dem starken Niederschlag geschieden worden, wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure so lange tropfenweise versetzt, bis letzteres um ein Geringes vorherrschte, was, des sich ausscheidenden Gypses wegen, ein nochmaliges Filtriren nothwendig machte. Die geistige Flüssigkeit wurde nun in eine Retorte gegeben, bis zur Hälfte oder etwas weiter abdestillirt, der Rückstand in der Retorte dann unter Hinzufügung von 6—8 Theilen reines Wassers, in einer Abrauchschaale einer sehr gelinden Wärme ausgesetzt, bis aller Weingeist verdunstet war. Die rückständige Flüssigkeit, durch Filtriren nöthigenfalls geklärt und bis auf drittehalb bis zwei Theile vorsichtig eingeengt, wurde dann,

nach dem Erkalten, mit einer concentrirten Lösung des kohlensäuerlichen Kali's im Wasser, am besten in flachen Gefäſsen, tropfenweise und unter gelindem Rühren der Flüssigkeit so lange versetzt, bis diese schmutzig getrübt war und nun während einigen Stunden in Ruhe gelassen. Es hatte dies zum Zweck, ein gelbliches Harz vorweg abzuscheiden, das in Weingeist gelöst, demselben ein schillerndes Ansehen gibt und der Krystallisation des Atropins sehr hinderlich ist. Wenn die schwefelsaure atropinhaltige Flüssigkeit hinreichend eingeengt oder nicht zu arm an Atropin war, pflegte sie auf den Zustatz des gelösten kohlensäuerlichen Kali's nach einiger Ruhe gallertartig zu gestehen. Die Mutterlauge wurde behutsam abgegossen, oder durch ein Filtrum getrennt und derselben von neuem so lange von jener Auflösung des kohlensäuerlichen Kali's zugesetzt, als sie davon noch getrübt ward.

Die bald gerinnende Mischung zeigte, 12 — 24 Stunden sich selbst überlassen, nicht selten auf ihrer Oberfläche oder in der Masse weiſse sternartige Punkte von krystallisirtem Atropin. Beim Durchrühren sank die gallertartige Masse sehr zusammen, entlieſs eine Menge Mutterlauge, wovon sie, auf ein Filter gegeben, durch Abtröpfeln und anfangs gelindes Pressen zwischen Löschpapier möglichst befreit wurde.

Da das frisch gefällte noch feuchte und unreine Atropin durch Auswaschen mit Wasser viel verlor, so wurde es zuvor getrocknet, dann zerrieben mit Wasser zu einem Teige angerührt, durch Pressen zwischen Papier die Lauge schnell entfernt und der feste Rückstand wiederum ausgetrocknet. Dies rohe Atropin in seinem fünffachen Gewicht Alkohol aufgelöst, die Auflösung filtrirt und auf ihr sechs- bis achtfaches Volum reinen Wassers ausgegossen, machte sie dasselbe milchigt oder durch Verdunsten des überflüssigen Weingeistes nahm es doch bald diese Beschaffenheit an. Nach 12 — 24

Stunden fand man das Atropin, bei einem richtigen Verhältniſs der geistigen Lösung zu dem Wasser, büschelförmig krystallisirt und von hellgelber Farbe, sonst aber erschien es schmutziger und sehr verworren angeschossen. Nach dem Abspühlen mit ein Paar Tropfen Wasser wurde es auf Flieſspapier gelegt und getrocknet.

Die erhaltenen Krystalle noch einmal so behandelt, wie oben das rohe Atropin, gaben ein fast weiſses und regelmäſsig krystallisirtes Alkaloid. 12 Unzen der Belladonnawurzeln gaben mir nur eine Ausbeute von nicht ganz 20 Gran reinen Atropins. Da das Wasser auf das unreine Atropin sehr auflösend einwirkt und deshalb in den Mutterlaugen sehr viel zurückbleibt, was nur mit groſser Mühe theilweise kann wiedergewonnen werden, so möchte vielleicht zweckmäſsiger eine concentrirte Kochsalz- oder Glaubersalz-Auflösung an dessen Statt in Anwendung zu bringen seyn, was ich jedoch nicht versucht habe.

Das reine Atropin ist weiſs; krystallisirbar; in absolutem Alkohol und dem Schwefeläther der Officinen leicht auflöslich. Wasser vermag nur eine geringe Menge aufzunehmen und diese Auflösung ist sehr schwach bitter und salzig, fast geschmacklos *); sie bläuet das geröthete Lackmuspapier und bewirkt, sehr verdünnt auf die Pupille des menschlichen Auges gebracht, sehr bald eine anhaltende Erweiterung derselben.

Bei der Hitze des kochenden Wassers verflüchtigt das Atropin sich nicht; aber zwischen zwei Uhrgläschen einer höheren Temperatur ausgesetzt, schmilzt es zuerst, verwandelt sich dann in Dämpfe, die das befeuchtete rothe Lackmuspapier bläuen und an dem kaltgehaltenen oberen Glase zu einem firniſsartigen Ueberzuge sich verdichten, der übrigens

*) Wir fanden sie immer sehr widerlich bitter. G. u. H.

Digitized by Google

sich wie unverändertes Atropin verhält. Im Löffel an der Flamme erhitzt, schmilzt es schnell, stöſst brenzlichriechende Dämpfe aus, bräunt und entzündet sich; brennt mit hellgelber, wenig ruſsender Flamme und hinterläſst keine Asche.

Mit den Säuren scheint das Atropin bestimmte salzartige Verbindungen einzugehen — und das schwefelsaure und essigsaure Atropin leichter, als das salz- oder salpetersaure im krystallinischen Zustande erhalten werden zu können. Das reine Kali schlägt aus den Auflösungen der Atropinsalze das Atropin mit weiſser Farbe nieder. Das Aetzammonium thut dasselbe, ein geringer Ueberschuſs desselben aber löst den Niederschlag augenblicklich wieder auf *). Die wässerige Auflösung des Atropins wird durch den wässerigen Galläpfel-Aufguſs stark und weiſs niedergeschlagen. Mit dem salzsauren Golde gibt sie citronengelbe und mit der Platinsolution isabellfarbene Niederschläge.

Charakteristisch scheint das Verhalten des Atropins zu dem etwas sauren salzsauren Golde zu seyn; der citronengelbe Niederschlag nämlich nimmt nach einiger Ruhe eine krystallinische Structur an und scheint eine doppelsalzartige Verbindung des Atropins mit dem salzsauren Golde darzustellen **).

Die concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure lösen die Atropin-Krystalle ohne Gasentwickelung auf. Diese Auflösungen sind farblos. Durch Wärme-Einwirkung bräunt sich die Schwefelsäure etwas; die Salpetersäure nimmt eine hellgelbe Farbe an und die Salzsäure bleibt — bei Versuchen im Kleinen — ungefärbt ***).

---

*) Vergl. unsere Erfahrungen S. 56. G. u. H.

**) Dieselbe Beobachtung machten wir auch. G. u. H.

***) Diese Meinische Darstellungsart des Atropins aus den Belladonnawurzeln empfiehlt sich sehr durch ihre Einfachheit

Digitized by Google

Ueber den Stickstoffgehalt der organischen Basen;

von

Justus Liebig.

Gewohnt, die Wirkung und das Verhalten neuer Körper mit dem von bekannten zu vergleichen und Aehnlichkeiten aufzusuchen, wodurch sie in die Reihe der gewöhnlichen Erscheinnngen zurücktreten, hat man die organischen Basen mit dem Ammoniak verglichen und bei keiner Klasse von Körpern ist die Analogie in der That gröſser. Wie das Ammoniak, zerlegen die organischen Basen eine groſse Reihe von Salzen, die von schweren Metall-Oxyden gebildet werden, und schlagen diese Oxyde daraus nieder, manche davon bilden mit Kupfersalzen Doppelsalze, mit Chlorplatin bilden die meisten unauflösliche Doppelsalze, die mit dem Platinsalmiak groſse Aehnlichkeit besitzen, Strychnin, salzsaures Strychnin, so wie ohne Zweifel noch mehrere, vereinigen sich mit Aetzsublimat zu Verbindungen, ähnlich dem Alembrothsalz und dem weiſsen Präcipitate.

Man ist nun noch weiter gegangen, ohne Zweifel zu weit, und hat die Fähigkeit dieser Basen, die Säuren zu neutralisiren, von einem Ammoniakgehalte hergeleitet. Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt, hauptsächlich um zu entscheiden, ob der neuen von Geiger entdeckten organischen Base, dem Atropin und hauptsächlich, ob dem so merkwürdigen Coniin ein Ammoniakgehalt zukomme. Das Re-

und Zweckmäſsigkeit. Bei Anwendung des Krauts oder des Extracts aus demselben möchte sie aber nicht so leicht ohne Aether auszuführen seyn. G. u. H.

sultat ist entschieden gegen einen Ammoniakgehalt ausgefallen, was, wie man weiſs, die herrschende Meinung unterstützt. Ich bin von folgender Voraussetzung ausgegangen: Wenn Cyansäure mit Ammoniak zusammengebracht wird, so zerlegen sich beide, und es entsteht Harnstoff, in welchem das Ammoniak nicht mehr als solches enthalten seyn kann. Enthalten die organischen Basen Ammoniak als solches, so würde die Cyansäure diese Körper zu zerlegen im Stande seyn, oder was das nämliche ist, ihr Stickstoffgehalt würde abnehmen oder ganz verschwinden. Durch doppelte Zersetzung von cyansaurem Silberoxyd, mit salzsaurem Morphin, Strychnin, Chinin, Atropin u. s. w. habe ich Verbindungen dieser Basen mit Cyansäure dargestellt, sie verhielten sich aber genau wie die auflöslichen Verbindungen der Cyansäure mit Metall-Oxyden. Bei dem Verdampfen entwickelte sich kohlensaures Ammoniak, was bekanntlich durch Zersetzung der Cyansäure mit den Elementen des Wassers gebildet wird, und die organischen Basen scheiden sich unverändert wieder ab. Da diese Zerlegung erst nach und nach geschieht, so gelingt es auf diese Weise, diese Basen aus Wasser zu krystallisiren, in dem sie sonst nicht auflöslich sind, und sie in regelmäſsigen und groſsen Krystallen zu erhalten. Die Form der bestimmbaren Krystalle war die nämliche, die sie annehmen, wenn sie aus Alkohol krystallisirt werden.

Digitized by Google

Ueber das Asparamid (Asparagin des Herrn Robiquet) und die Asparamidsäure;

von

Boutron-Charlard und Pelouze. *)

Das Asparagin, dieser 1805 von Robiquet in den Spargeln entdeckte und seitdem in allen Varietäten der Kartoffeln, dem Süſsholz, der gemeinen Wallwurz (Beinwell) und der Eibischwurzel aufgefundene indifferente organische Grundstoff würde schon allein durch seine Gegenwart in diesen Vegetabilien die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen, wenn nicht seine besondere Zusammensetzung, in welche eine groſse Quantität Stickstoff eingeht, die Schönheit und Reinheit seiner Formen, und seine Umänderung durch die Einwirkung der Basen und Säuren in einen neuen Körper das Interesse zu dessen Studium noch vermehrten.

Seit der Analyse der Spargeln von Hrn. Robiquet und den Abhandlungen, welche er darüber bekannt machte, beschäftigte sich niemand mehr mit diesem Gegenstand, bis 1827. Bacon, Apotheker in Caën, in der Eibischwurzel eine neue, an Aepfelsäure gebundene, organische Base gefunden zu haben glaubte und für sie, in Erwägung der neuen Eigenschaften, welche er ihr zuschrieb, den Namen Althein vorschlug. Die Arbeit des Hrn. Bacon ward kurze Zeit hernach von Herrn Plisson und Henry Sohn wieder aufgenommen, welche bald zeigten, daſs das Asparagin, das Althein und Agédoil drei vollkommen identische Materien seyen. Bei

*) Eine vorläufige Notiz über diesen Gegenstand ist im vorhergehenden Band dieser Annalen S. 283. mitgetheilt worden.
d. R.

dieser Gelegenheit machten dieselben eine sehr ausgedehnte Monographie über das Asparagin bekannt, in welcher sie seine vorzüglichsten Eigenschaften und die Wirkungen einer groſsen Anzahl chemischer Reagentien auf dasselbe durchgingen. So standen die Sachen, als der 6. Band von Berzelius Lehrbuch der Chemie erschien, in welchem derselbe, neben dem bis dahin bekannten, die neuen von Wittstock erhaltenen Resultate mittheilt, die in einigen Punkten mit denen der französischen Chemiker im Widerspruch stehen.

Begierig, die Ursache dieser Abweichungen zu finden, entschlossen wir uns, die meisten Versuche zu wiederholen, und den schon bekannten Thatsachen wo möglich noch einige neue hinzuzufügen. Es war unsere erste Sorge, uns sehr reines Asparagin und in hinglänglicher Menge zu verschaffen, um unsere Versuche vervielfältigen zu können. Die Eibischwurzel schien uns unter allen vegetabilischen Substanzen am meisten von dieser Materie zu enthalten, wir stellten uns daher aus derselben das zu unsern Versuchen dienende Asparagin dar.

Um alles zu entfernen, was glauben lassen konnte, daſs das Asparagin auch nur im geringsten verändert worden sey, suchten wir dasselbe auf eine einfache, leichte und einigermaſsen natürliche Weise darzustellen. Die Methode der HH. Plisson und Henry schien uns vor der Wittstockschen den Vorzug zu verdienen; jedoch nahmen wir statt warmem Wasser, wie es diese Chemiker vorschreiben, kaltes Wasser, und die Reinheit des erhaltenen Produkts rechtfertigte vollkommen den Vorzug, welchen wir letzterem gaben. Wir wollen in der Kürze die befolgte Methode beschreiben:

5 Kilogramme (10 ℔) weiſse Eibischwurzeln wurden in kleine Stücke zerschnitten, zerstoſsen und mit 20 Kilogr. Wasser von + 6 — 7° 48 Stunden lang macerirt, durchgeseiht und die zurückgebliebene Wurzel mit einer neuen Menge

Digitized by Google

Wasser behandelt. Beide Colaturen wurden vereinigt und ungefähr bis zur Hälfte eingedampft, während man sie öfters von neuem kolirte, um sie hell zu bekommen. Endlich verdampfte man sie im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups. Nach 4 — 5tägiger Ruhe setzten sich daraus körnige, ziemlich voluminöse Krystalle ab, welche von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen, kaum gelblich gefärbt erschienen und durch nochmaliges Umkrystallisiren vollkommen farblos wurden.

Diese Methode mit kaltem Wasser ist, wie man sieht, sehr einfach und gelang uns am besten. Läſst man im Gegentheil die Wurzel mit Wasser sieden, so löst sich eine groſse Menge Schleim auf, welche in dem Maſse, als sie sich beim Sieden zersetzt, wahrscheinlich eine theilweise Zersezzung des Asparagins veranlaſst. Wenigstens läſst alles darauf schlieſsen, daſs dem so sey, denn mehrmals erhielten wir bei der Bereitung des Extracts durch Sieden aspartsaures Ammoniak, aus welchem wir dann das Asparagin nicht mehr gewinnen konnten. Auſserdem glauben wir bemerken zu müssen, daſs man den Auszug nicht zur Extract-Consistenz abdampfen darf, weil durch die Zähigkeit der Masse die Entstehung und Ausbildung der Krystalle zur hexagonalen Form erschwert wird und man dieselben alsdann auch nicht so gut von der Flüssigkeit trennen kann.

Ehe wir zur elementaren Zusammensetzung des Asparagins und den daraus erhaltenen Resultaten übergehen, glauben wir zwei von uns angestellte und mit denen von Wittstock in offenbarem Widerspruch stehende Versuche anführen zu müssen. Dieser Chemiker glaubt in seiner Arbeit über das Asparagin behaupten zu können, daſs dasselbe in der Eibischwurzel nicht fertig gebildet enthalten, sondern durch die Einwirkung des Wassers auf diese Wurzel erzeugt sey, er glaubt sich zu dieser Meinung berechtigt, weil die

Eibiſchwurzeln, wenn ſie mehrmals mit Alkohol behandelt worden, durch Behandlung mit Waſſer kein Asparagin mehr geben. Dieſer Verſuch war zu merkwürdig, als daſs wir denſelben nicht hätten zu beſtätigen ſuchen ſollen. Wir behandelten demnach 500 Grammen Wurzeln mit rectificirtem, ſiedendem Alkohol zweimal hintereinander, preſsten aus und macerirten nun mit 4 Litres Waſſer. Nach 36 Stunden ward friſches Waſſer aufgegoſſen, dann die Flüſſigkeiten vereinigt, kolirt und bei gelinder Wärme abgedampft. Nach 3 Tagen erhielten wir daraus 3,5 Grm. Asparagin, welches in allen Stücken dem aus der nicht vorher mit Alkohol behandelten Wurzel erhaltenen glich. Dieſer Verſuch gab bei mehreren Wiederholungen dieſelben Reſultate und bietet demnach nichts Analoges mit den Betrachtungen dar, welche einer von uns gemeinſchaftlich mit Hrn. Robiquet bei der Behandlung mit bittern Mandeln machte. Wir ſind dadurch zu dem Schluſs veranlaſst, daſs die Meinung des Hrn. Wittstock keineswegs gegründet iſt.

Derſelbe ſagt ferner, er habe gefunden, daſs das wäſſerige Extract der Eibiſchwurzel beim Abdampfen nach und nach ſauer werde und in dem Maaſse gröſsere Quantitäten Asparagin gebe; ſättige man aber die freie Säure in dem Maaſse ſie ſich bildet mit Kalkwaſſer, ſo daſs das Extract während der ganzen Zeit des Abdampfens immer neutral bleibe, ſo erhalte man kein Asparagin, oder nur unbedeutende Spuren.

Da wir keinen Grund einſahen, warum die geringe Menge in dem Eibiſch-Extract frei werdende Säure die Erzeugung des Asparagins bedingen ſollte, ſo haben wir ſorgfältig den Zuſtand der Flüſſigkeit von der erſten Stunde der Maceration an bis zur vollſtändigen Verdampfung unterſucht und erſtaunten, ſie beſtändig ohne Wirkung auf Lackmuspapier zu finden. Wir tauchten nun geröthetes Lackmuspapier in die Flüſſigkeit, welches nach einigen Sekunden blau ward. Unſer

Erstaunen hörte auf, als wir uns erinnerten, daſs man seit einigen Jahren die im Handel vorkommende Eibischwurzel mit Kalk bleicht. Wie dem nun sey, so scheint es uns nicht, daſs die Entwickelung von freier Säure in dem Eibisch-Auszug oder Extract zur Bildung des Asparagins nothwendig sey, weil wir es beständig aus neutralen, oder selbst leicht alkalischen Flüssigheiten erhielten.

Den von Hrn. Wittstock angekündigten Rohrzucker konnten wir nicht krystallisirt erhalten; allein die schöne Entdeckung des Herrn Biot über die Polarisation benutzend, prüften wir gemeinschaftlich mit diesem Physiker deren Wirkung auf den aus der Eibischwurzel durch Behandlung mit siedendem Alkohol von 38° erhaltenen Zucker und fanden, daſs er vollkommen identisch mit dem Rohrzucker ist.

Analyse des Asparagins.

Die elementare Zusammensetzung des Asparagins und der Asparaginsäure bestimmten wir nach der Methode des Herrn Liebig und um allem, durch Absorbtion von Feuchtigkeit aus der Luft entgegenstehenden, Irrthum vorzubeugen, trockneten wir die Mischungen von Kupferoxyd und zu analysirende Materie mittelst der kleinen Luftpumpe des Hrn. Gay-Lussac unter Beobachtung der von ihm angegebenen Vorsichtsmaſsregeln.

I. 2 Grammen krystallisirtes Asparagin verloren beim Trocknen bei 120° . . . . 0,252 Wasser

II. 1,67 Gramme verloren . . . . . . 0,134 —
woraus man erhält:

wasserfreies Asparagin	87,418
Wasser	12,582
	100,000

I. 0,500 getrocknetes Asparagin gaben 0,702 Kohlensäure und 0,280 Wasser.

II. 0,500 getrocknetes Asparagin gaben 0,711 Kohlensäure und 0,287 Wasser.

III. 0,810 getrocknetes Asparagin gaben 1,134 Kohlensäure und 0,478 Wasser.

I.	0,500	gaben bei 0° u. 0,760^{m}	Stickst.	90	Cub. Centim.
II.	1,115	— — id. »	id.	—	198	— —
III.	0,802	— — id. »	id.	—	140	— —

Eine unbestimmte Menge Asparagin gab beim Verbrennen mit Kupferoxyd im luftleeren Raum eine Gasmischung, in welchem sich der Stickstoff zur Kohlensäure wie 1 : 4 verhielt. (I. wie 1 : 3,95; II. wie 1 : 3,90.)

Obige Zahlen geben für 100 Theile des wasserfreien Asparagins folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	38,82	39,31	38,70
Wasserstoff	6,21	6,36	6,54
Stickstoff	22,80	22,49	22,11
Sauerstoff	32,17	31,84	32,65
	100,00	100,00	100,00

Auf Atome berechnet hat man:

8	Atome Kohlenstoff	611,504	39,060
16	— Wasserstoff	98,836	6,377
4	— Stickstoff	354,072	22,610
5	— Sauerstoff	500,000	31,953
		1564,412	100,000

Die Formel des bei 120° getrockneten Asparagins wäre demnach:

$$C^{8} H^{16} N^{4} O^{5}$$

Das krystallisirte enthält 10,58 p. Ct. Wasser, welche Menge genau 2 Atomen entspricht.

Analyse der Asparaginsäure.

Zur Darstellung der zu unsern Versuchen dienenden Säure lieſs man Asparagin mit einem Ueberschuſs von Barytwasser so lange kochen, bis die Entwickelung von Ammoniak einige Zeit lang aufgehört hatte, man schlug dann den Baryt mit einer genau dazu hinreichenden Menge Schwefelsäure heiſs nieder, worauf die in der Kälte äuſserst schwer lösliche Säure sich in Gestalt kleiner seidenartiger, perlmutter-glänzender, Krystalle von säuerlichem, dem der Schleimsäure, sehr ähnlichen Geschmack, fast gänzlich abschied. Diese Methode ist viel bequemer und fördernder, als die des Hrn. Plisson, nach welcher man Asparagin mit Bleiglätte kocht und das asparaginsaure Blei durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Unlöslichkeit des Oxydes und des asparaginsauren Bleis erschwert beträchtlich die Operation.

Die Asparaginsäure enthält kein Krystallwasser, denn einer Temperatur von 120° ausgesetzt, verlor dieselbe nichts an Gewicht.

I.	0,500	gaben	0.700	Kohlensäure und	0,240 Wasser
II.	0,610	—	0,848	— — —	0,305 —
III.	0,755	—	1,070	— — —	0,385 —

I.	0,500	gaben bei	0° u.	0,760 M. Baromst.	45 CC	Stickst.
II.	1,205	— —	dt. »	dt. — —	107 »	—
III.	1,000	— —	dt. »	dt. — —	88 »	—

Wir bestimmten nun beim Asparagin das Verhältniſs des Stickstoffs zur Kohlensäure und fanden dasselbe wie 1 : 8 (I.); 1 : 7,85 (II.); = 1 : 7,94.

Die Asparaginsäure ist nach obigen Analysen zusammengesetzt aus:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	38,71	38,43	39,18
Wasserstoff	5,32	5,52	5,65
Stickstoff	11,40	11,25	11,15
Sauerstoff	44,57	45,05	44,02
	100,00	100,00	100,00

in Atomen:

8	Atome	Kohlenstoff	=	611,504	38,80
14	—	Wasserstoff	=	87,357	5,54
2	—	Stickstoff	=	177,036	11,23
7	—	Sauerstoff	=	700,000	44,43
				1575,897	100,00

Die Sättigungscapacität und das Atomgewicht der Asparaginsäure leitete man aus ihren neutralen Verbindungen mit Blei- und Silberoxyd ab.

1,307 neutrales asparaginsaures Bleioxyd, bei 120° getrocknet, fanden wir zusammengesetzt aus: 0,638 Oxyd und 0,669 Säure.

In 0,860 neutralem asparaginsaurem Silberoxyd fanden wir 0,430 Oxyd und ebensoviel Säure, woraus man die Zahlen 1462 und 1456 für das Atomgewicht der Asparaginsäure erhält.

1 Gramm Bleisalz lieferte 0,793 Kohlensäure und 0,242 Wasser. Dieselbe Quantität gab bei 0° und 0,m760 Baromtrst. 48 C C Stickstoff, woraus man für die an Basen gebundene Säure die folgende Zusammensetzung erhält:

Kohlenstoff	41,70
Wasserstoff	5,25
Stickstoff	11,90
Sauerstoff	41,15
	100,00

Nimmt man dafür die Formel $C^8\ H^{12}\ N^2\ O^6$ an, so erhält man die folgenden Zahlen, welche mit den gefundenen sehr nahe übereinstimmen:

Kohlenstoff	41,78
Waſserstoff	5,11
Stickstoff	12,09
Sauerstoff	41,02
	100,00

und für das Atomgewicht die Zahl 1463,41 statt der gefundenen Mittelzahl 1456.

Die Asparaginsäure enthält demnach 1 Atom Waſser, welches sie erst bei ihrer Verbindung mit Basen abgibt, denn wir haben gesehen, daſs die Formel der isolirten Säure 8C 14H 2N 7O ist, und die Formel 8C 12H 2N 6O, wenn man die an Basen gebundene Säure analysirt.

Ihre Sättigungscapacität ist $\frac{1}{6}$ ihres Sauerstoffgehaltes, d. h. = 6,836 und in den basischen Salzen ist die Säure mit noch einmal so viel Base verbnnden, als in den neutralen.

Herr Berzelius bemerkt in dem 6. Bande seines Lehrbuchs, daſs wenn das Asparagin in Ammoniak und Asparaginsäure allein zersetzt werden könnte, letztere allen im Asparagin enthaltenen Kohlenstoff und folglich bei gleichem Gewicht eine gröſsere Menge davon enthalten müsse. Diese Beobachtnng, welche uns lange, aber vergeblich in dem Asparagin einen andern Stoff auſser dem Ammoniak und der Asparaginsäure suchen lieſs, hielt uns erst dann nicht mehr auf, als wir unsere Analysen beendigt hatten. Wir wunderten uns dann nicht mehr, stets dieselben Mengen Kohlenstoff als HH. Henry Sohn nnd Plisson zu finden, und bemerkten bald, daſs während der Ammoniak-Entwickelung bei der Verwandlung des Asparagins in Asparaginsäure, wodurch das Gewicht des Kohlenstoffs in letzterer vermehrt würde, gleich-

Digitized by Google

zeitig eine gewisse Menge Wasser an dieselbe gebunden und dadurch das Gleichgewicht faſt genau wieder hergestellt wird.

In der That gibt 1 Atom Asparagin (= 1564,412) ein Atom wasserhaltige Asparaginsäure = (1575,89) und gleichzeitig werden 2 Atome Wasser = 224,96 an die Säure gebunden, während unter dem Einfluſs der Alkalien oder Säuren 1 Atom Ammoniak = 212,47 entweicht. Es erklärt sich hieraus, warum die wasserhaltige Säure etwas weniger Kohlenstoff enthalten muſs und wirklich enthält, als das Asparagin selbst.

Diese Resultate, welche wir allein aus der vergleichenden Untersuchung der Analysen des Asparagins und der Asparaginsäure folgern durften, sind noch auſserdem durch den Versuch bestätigt worden: 2 Gr. wasserfreies Asparagin gaben beim Kochen mit Barytwasser und Zersetzen mit Schwefelsäure 2,010 Gr. Asparaginsäure.

Die vergleichende Betrachtung der Analysen des Asparagins und der Asparaginsäure zeigt das merkwürdige Resultat, daſs ersteres nichts anderes ist, als asparaginsaures Ammoniak, weniger eine gewisse Menge Wasser, und daſs dasselbe ein dem Oxamid gänzlich analoges Produkt ist.

Wirklich kann man sich die Verwandlung des Asparagins in asparaginsaures Ammoniak durch folgende Gleichung anstellen:

Asparagin		Wasser		asparaginsaures Ammoniak
8C 16H 4N 5O	+	2H 1O	=	6H 2N 8C 12H 2N 6O

d. h. durch Zusammensetzung eines Atoms Wasser entsteht aus 1 Atom Asparagin 1 Atom asparaginsaures Ammoniak gleichwie 1 Atom Oxamid 1 Atom oxalsaures Ammoniak und 1 At. Benzamid 1 At. benzoesaures Ammoniak gibt.

Um wo möglich eine noch gröſsere Gewiſsheit über die Analogie des Asparagins mit dem Oxamid zu erlangen, unterwarfen wir dasselbe der Einwirkung des destillirten Was-

sers unter dem Druck von 2 — 3 Atmosphären und bedienten uns zu dem Ende eines einfachen, an beiden Enden vor der Lampe fest zugeschmolzenen Glasrohrs.

Nach einigen Stunden öffnete man die wieder erkaltete Röhre an einem Ende unter Quecksilber. Es drang keine elastische Flüssigkeit heraus und es stieg nur eine so geringe Menge Quecksilber hinein, daſs wir die Ursache ohne Gefahr der Ausdehnung der Luft während des Zuschmelzens zuschreiben zu dürfen glauben.

Die wässerige Lösung des Asparagins, welche anfangs durch kein Metallsalz gefällt wurde, entwickelte nun bei der Berührung mit Alkalien in der Kälte reichlich Ammoniakdämpfe, fällte Silber- und Bleisalze und zeigte überhaupt alle Kennzeichen des asparaginsauren Ammoniaks. Dieser Versuch scheint uns sehr geeignet, unsere Ansicht von dem Asparagin zu bestätigen.

Nach den Untersuchungen des Hrn. Dumas verhält sich der Harnstoff gänzlich analog mit dem Oxamid, wenn man denselben der Einwirkung derselben Agentien aussetzt und verwandelt sich in Ammoniak und Kohlensäure. Seine Zusammensetzung, welche durch die schönen Arbeiten des Hrn. Wöhler unwiderruflich festgestellt ist, erklärt sehr wohl diese Umänderung.

Wenn man diese Substanz neben das Oxamid, das Benzamid und das Asparagin stellt, so erhält man die folgenden Schemata von der Zusammensetzung dieser Substanzen und deren Umänderung in Ammoniaksalze unter dem Einfluſs des Wassers:

Oxamid		Wasser		oxalsaures Ammoniak
$N^2 C^2 H^4 O^2$	+	$H^2 O$	=	$H^6 N^2 C^2 O^3$

Benzamid		Wasser		benzoësaures Ammoniak
$N^2 C^{14} H^4 O^2$	+	$H^2 O$	=	$H^6 N^2 C^{14} H^{10} O^3$

Harnstoff		Wasser		kohlensaures Ammoniak
$N^2 C\ H^4 O$	+	$H^2 O$	=	$H^6 N^2 CO^2$

Asparagin		Wasser		asparaginsaures Ammoniak
$N^4 C^8 H^{16} O^5$	+	$H^2 O$	=	$H^6 N^2 C^8 H^{12} N^2 O^6$

Was Hr. Dumas vorhergesehen und angekündigt hatte, ist nun verwirklicht. Das Oxamid, dessen Entdeckung man demselben verdankt, ward das Vorbild einer Familie, welche sich in der Folge noch sehr vermehren wird, wenn man mit mehr Aufmerksamkeit die Wirkung der Alkalien und der Säuren auf stickstoffhaltige Körper untersucht haben wird.

Schon weiſs man, daſs das Amygdalin und das Sinapisin bei der Behandlung mit siedender Kalilösung Ammoniak ausgeben, obgleich es nicht bekannt ist, welche die andern Produkte sind, die sich auſserdem hierbei bilden.

Das Allantoin und das Blasenoxyd gehören vielleicht auch in diese Klassn zusammengesetzter Körper. Das Caffein entwickelt Ammoniak, wenn man es mit Barytwasser kocht. Diese besonders durch ihren groſsen Gehalt an Stickstoff merkwürdige Substanz ist neuerdings von Hrn. Pfaff, Liebig und Wöhler analysirt worden, welche dafür die Formel $C^4 H^5 N^2 O$ fanden. In der Voraussetzung, daſs sich dasselbe unter gleichen Einflüssen dem Asparagin analog verhalte, müſste es, wie letzteres, einzig in Ammoniak und Asparaginsäure verwandelt werden können; denn es ist

$$C^4 H^5 N^2 O + 2(H^2 O) = \frac{H^6 N^2 C^8 H^{12} N^2 O^6}{2}$$

d. h. 1 Atom Caffein müſste sich durch Aufnehmen der Elemente von 2 At. Wasser in ½ At. asparaginsaures Ammoniak verwandeln.

Da uns nur eine sehr geringe Menge Caffein zu Gebote stand, so konnten wir bis jetzt blos die Entwickelung von Ammoniak bestätigen, wovon wir eben redeten, und es wäre wohl möglich, daſs sich die Sache anders verhielte, als wir es hier voraussetzen. Wir nehmen uns vor, auf diese Frage später zurückzukommen und wollen uns jetzt darauf beschränken, auf die oben angeführte Verwandtschaft zwischen dem Asparagin und dem Caffein hingedeutet zu haben und nur noch daran erinnern, daſs diese beiden Grundstoffe nebst dem asparaginsauren Ammoniak hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur durch einen gröſseren oder geringeren Wassergehalt verschieden sind. Wir sind übrigens weit entfernt, auf diese Idee mehr Werth zu legen, als sie wirklich verdient. Unsere Versuche, wie unsere Analysen, berechtigten uns, das Asparagin dem Oxamid des Hrn. Dumas und dem Benzamid der HH. Wöhler und Liebig zur Seite stellen; wir schlagen wegen dieser Analogie vor, den Namen desselben mit Asparamid und den der Asparaginsäure mit Asparamidsäure zu vertauschen.

Es ist bemerkenswerth, daſs das krystallisirte Asparagin genau so viel Wasser enthält, als nöthig wäre, dasselbe in asparaginsaures Ammoniak zu verwandeln, wenn man annimmt, daſs dieses Salz, wie alle Ammoniaksalze dieser Klasse, 1 At. Wasser enthält, denn $C^8 H^{16} N^4 O^5 + 2 (H^2 O)$, welches 1 At. Asparagin ausdrückt, bedeutet gleichfals 1 At. asparaginsaures Ammoniak, oder $H^6 N^2 C^8 H^{12} N^2 O^6 + H^2 O$.

Die Asparaginsäure hat eine groſse Neigung, sich mit einem Ueberschuſs an Base zu verbinden. Sogar das aus einer sauren Lösung entstehende Kupfersalz ist zweifach-basisch. Kalk und Baryt bilden ebenfalls damit basische Salze die auflöslich und krystallisirbar sind.

Die Wirkung der kaustischen Magnesia auf das Asparagin ist nicht von der des Aetzbaryts verschieden. Es entweicht

dabei Ammoniak und bildet sich asparaginsaure Magnesia, welche beim Abdampfen als eine unkrystallisirbare weiſse gummiartig aussehende Masse erhalten wird. Wir suchten vergeblich dieses Salz in der Eibischwurzel, worin es Wittstock gefunden haben will.

Wir werden uns nicht mit der detaillirten Beschreibung der Eigenschaften des Asparagins, der Asparaginsäure und deren Salze beschäftigen, sondern wollen nur noch bemerken, daſs keine der Personen, welchen wir die Asparaginsäure und deren Salze zu kosten gaben, den Geschmack nach Fleischbrühe daran erkennen konnte, welchen Hr. Plisson gewissermaſsen als ein besonderes Kennzeichen dieser Materien angegeben hatte.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Historisch-geographische und ethnographische Verbreitung der Theekultur, des Theeverkehrs und Theeverbrauchs,

zumal auf dem Landwege, aus dem Süden China's durch Tübet, die Mongolei, nach West-Asien und Europa, über die Urga und Kjachta;

vom

Professor C. Ritter in Berlin.

Die Mitte des 17. Jahrhunderts ist die Zeit, in welcher der Thee bei Europäern zum erstenmale bekannt wird, im 18. kommt er in Gebrauch, und wird wichtiges Monopol

der Handels-Compagnien. Seit der berüchtigten Theestürmung (1773, 18. December) [1]) zu Boston in Nordamerika, als Signal zum Befreiungskriege der Nordamerikanischen Kolonien von britischer Oberhoheit, wobei die Thee-Taxe eine wichtige Rolle spielt, nimmt sein Verbrauch mit jedem Jahrzehend bei den meisten Völkern der Erde in einer merkwürdigen Progression zu, und er wird zu einer der wichtigsten Waaren des Welthandels, welche den Verkehr aller civilisirten Völker der Alten wie der Neuen Welt an China kettet; der sibirische Thee-Transito, der Karawanen-Thee nimmt dabei in dem letzten Jahrzehend eine immer wichtiger werdende Stellung ein. Aber schon seit frühern Jahrhunderten war sein Gebrauch in China im Gange, nur nach auſsen hin blieb dieser Gebrauch verhältniſsmäſsig lange unbeachtet.

Da der Theestrauch nur aus den südlichen und mittlern Provinzen China's in den Handel übergeht, so wurde er auf dem Seewege früher und allgemeiner verbreitet, als auf dem Landwege, aber erst sehr spät hat man die Pflanze selbst und ihre Heimath wie ihre Kultur kennen gelernt, über welche indeſs noch manches Dunkel verbreitet ist.

Der Name Thee ist nur der durch Europäer aus der gemeinen Volkssprache der Provinz Fukian oder Fokien aufgenommene, wo dieses Produkt Tiä (Thee) im Patois genannt wird; in Canton wird er Tscha oder Tschai genannt; in der Schrift- und Mandarinen-Sprache (Kuan-hoa) heiſst er Tschà [2]) oder Tschiá, nach dem Lexikon des Kanghi, Bd. XII. 28. r., nach Neumann's Citat [3]), wobei

1) Will. Russel Geschichte von Amerika. Uebers. Leipz. 1780. Th. IV. p. 113.
2) Nach dem Pen-sáo.
3) Neumann Not. 24. in Allg. Preuſs. Staatszeitung 1832. No. 35. Ueber die Chinesen und die Engländer. p 142.

aber das i in der Aussprache kaum zu hören ist. Daher die verschiedensten Schreibarten der Europäer: Tsjaa bei den Portugiesen und bei Kämpfer, Chia bei Maffei Hist. Indica, Cia bei Pat. Ricci, Nicol. Trigautius und den ältern Jesuitenpatres; Za oder Sa bei den arabischen Autoren nach Renaudot; Cha bei Pater Martini, bei Mailla Hist. de la Chine, du Halde u. a. jüngern französischen Jesuiten; Chiai Catai bei den Persern, nach Ramusio; Tea bei Engländern, u. s. w. Die bekanntesten, auffallendsten Varietäten, der Schwarze (He-tscha) und Grüne Thee (Lo-tscha), das Resultat verschiedener Behandlungsweisen, veranlaſste den schwedischen Botaniker, Ritter Linné, zur Annahme zweier Systemnamen: *Thea bohea* und *Thea viridis.* Die beste Sorte der ersten ist seit langem unter dem verstümmelten Namen The-bou im Handel, Ui-Tsha 4) bei Russen bekannt; daher Linné's *Thea bohea*; richtiger Vou-y-Tscha (Voo-yi) der Chinesen, d. i. Thee vom Vou-y-Schan 5), d. i. vom Gebirge Vou-y oder Wû-î, der nach der astronomischen Ortsbestimmung der Jesuiten in der Provinz Fu-kian (Fokieng bei d'Anville) unter 27° 47′ 38″ N. Br. liegt, zunächst der Stadt Tsong gan hian in West. Der bekannte Hyson, Geisang oder Hei-sam ist aber ein grüner Thee, wie der Song lo tscha, vom Song lo Schan, oder dem niedern Berge Song lo, der nach Observation in der Provinz Kiang-nan, unter 29° 58′ 30″ N. Br., in dem Distrikt Hoei tschu fu, liegt, wo er allein gebaut wird. Andere Thee-Varietäten verdanken ihre Benennungen andern Umständen, deren Zahl unendlich variirt (z. B. Pe-koe, d. h. erste helle Blattsprosse, weil er von den frische-

4) Müller, von der Handlung in Sibirien, in Samml Russisch. Gesch. Th. III. p. 585.

5) Du Halde Description de la Chine. à la Haye 1736. T. I. p. 24.

sten Sprossen oder noch haarigen Knospen junger, noch dreijähriger Standen nach ihrer ersten Blüthe genommen ist; Mingtscha, d. i. Früh-Thee, überhaupt, der früh gepflückt ist; Chulan Hy-son, weil zu dem Hy-son noch ein anderes duftendes Gewächs, Chulan, beigemengt ist; Se-ow-chong, oder Su-tschong, d. h. kleines Gut von Blättern 3jähriger Stauden vom trefflichsten Boden; Con-gu von minder gutem Boden u. s. w.)

Mit dem allgemeinsten Namen Thee, oder vielmehr Tscha, (dessen Schriftcharakter Neuhof wohl irrig für spätere Erfindung hielt, mit welchem Rechte? etwa weil er den Uebergang des Krauts znm Bäume bezeichnet, und daher ein componirter ist?) wird aber auch vieles, was gar nicht [6]) Theepflanze ist, belegt, wie Moose, Farrnkraut und Absude von ganz andern Gewächsen (z. B. Meng-ingtscha, d. h. Wunderthee, aus Schantung, ein Moos) [7]), auch Mischungen des Thees mit andern Blättern, Blüthen und Parfüms, wie mit der nahe verwandten *Camellia*, der *Olea fragans, Curcuma* u. a., wodurch eben jene 700 Familien der Theesorten leicht erklärlich werden, welche die feinen Schmecker der Theehändler in Kjachta, wie anderwärts die Wein-Jahrgänge, sehr wohl zu nnterscheiden wuſsten, wozu vorzüglich auch jenes mit noch andern Ingredienzien versehene Gemengsel, Ziegel-Thee genannt, gehört, welches seine Verbreitung durch ganz Nord-Asien gewonnen hat.

Mit der Aussage der Chinesen über die Einheit der Pflanze stimmen auch die meisten Untersuchungen der Botaniker in Europa überein, welche sich früher, wie der Britte Lett-

6) Abel Clarke Narrative of a Journey in the interior of China viz. Lord Amherst, Embassy 1816 — 1817. London 1818. 4. p. 226.

7) Du Halde Descr. T. I. p. 26.

som, der Franzose Desfontaines [8]), der Schwede Thunberg in seiner *Flora Japonica* u. A., und auch in neuerer Zeit ein Wallich, Kunth u. A. im Orient und Occident aus der Anschauung des Gewächses selbst eine richtige Vorstellung zu verschaffen suchten. Schon der gelehrte, treffliche Beobachter Kämpfer [9]), einer der ersten, welcher den Theestrauch in Japan auf den dürren Rainen der Aecker als Anbau kennen lernte; und ihn zu den nützlichsten Kulturen jener Insel rechnete, leitete die Varietäten desselben von der Kultur, nicht von den verschiedenen Species der Pflanze her. Auf dieser Insel war er aber sicher nicht einheimisch, weil die Japanische gelehrte Sprache noch keinen einheimischen Schrift-Charakter (sie nannten ihn Tsjaa, von wo diese Schreibart bei Portugiesen in Brauch kam) für denselben beſaſs [10]). In der Japanischen Encyklopädie, Liv. 89. No. 18. ad Ann. 1713, wird er jedoch, nach Abel Remusat's Index [11]) schon Ming (d. i. Tscha) genannt. Die Japaner theilten an Kämpfer die Legende der Chinesen mit, daſs dieser Theestrauch aus den Wimpern, die sich der fromme Büſser Darma, Sohn Kasiuwo's, der aus Indien nach China gepilgert war (im Jahr 519 sagt Kämpfer nach den Japanern; aber nach Abel Remusat's Original-Untersuchung aus den

---

8) Desfontaines Observations sur le Thé in Annal. du Musée d'hist. natur. Paris 1804. T. IV. p. 20.

9) E. Kæmpfer Histoire naturelle du Japan trad. p. Scheuchzer. Amsterd. 1732. 8. Vol. 1. p. 183.

10) Dess. Amoenitates Exotic. Acad. Fasc. III. Obs. XIII. p. 605; dess. Hist. nat. l. c. Vol. III. App. hist. nat. du Thé de Japan p. 231 — 260.

11) Wo-han-san-Thsaï-thou-hoeï, i. e. Encyclop. Japan. in Notic. et Extr. des Mscs. de la Biblioth. du Roi. Paris 1827. T. XI. p. 280. 22.

Buddhistischen *Actis Sanctorum* der Japaner fand sein Todesjahr 495 nach Christi Geburt), zur Buſse und Selbstpeinigung abgeschnitten, um bei Gebet und abstracter Meditation (Yoga) [12]) nicht in Schlaf zu versinken, aufgeſproſst sey. Derselbe Heilige habe nun selbst zum erstenmale von diesem Kraute gekostet, das zum Lohn seiner Tugend, von ihm mit Entzücken als Panacee voll Wunderkräfte erkannt sey. Seinen Sectatoren ward daher der Theetrank als ascetisches Stärkungsmittel anempfohlen, in demselben Sinne, wie ihn anfänglich die Europäischen Doctoren [13]) in England, Frankreich und Holland, Mitte des 17. Jahrhunderts, auch die Jesuiten herausstrichen (Pater Kircher [14]) sagt z. B. vom Thee: „*Omnes meatus nephriticos seu renum mirifice aperit, caput ab omni vaporum fuligine liberat, adeo ut viris literatis nec non magna negotiorum mole distentis ad vigilias continuandas nobilius aptiusque remedium a natura non concessum videatur*“ — und Pater Basilius theilt das merkwürdige chinesische Sprichwort mit, worin der Thee als den Augen heilsam gerühmt ist: *Thea centum modis obest, solum oculis prodest.* Im Penzao der Chinesen ad An. 1141 heiſst es: der Thee (Tscha) entfernt das Fett und läſst den Menschen nicht schlafen u. a. m.).

Also wäre, nach dieser Tradition der Buddhistischen Japaner, allerdings China für die Heimath des Theestrauchs anerkannt, und seine erste Entdeckung und Benutzung in den Anfang des 6. Jahrhunderts nach Chr. Geb. zu setzen. Hier sey nur beiläufig gesagt, daſs eben dieser Darma wirklich eine historiche Person ist, nämlich Bodhi-

12) v. Bohlen, das alte Indien, 1830. 8. Th. II. p. 316.

13) Curiosities of Literature. new. Edit. London 1824. 8. Vol. III. p. 354—365. Introduction of Tea, Coffee and Chocolate.

14) Pater A. Kircher China illustrata. Amstel. 1667. fol. 180.

Darma [15]), der 28ste Buddha-Patriarch, oder Apostel der Buddha-Religion in China, der letzte dieser Reihe, welcher noch in Indien ansässig gewesen, aber zu Schiffe nach China fuhr, und das Gesetz Buddha's noch als geheime Doctrin seinen Anhängern hinterlieſs, die dasselbe seitdem bekanntlich durch ganz China ausgebreitet haben. Er lieſs sich im südlichen Honan, in der Nähe des berühmten Berges Soung nieder, der im Garten China's, in der Blume der Mitte (nach Ansicht der Chinesen) liegt, zu der auch die grüne Thee-Provinz theilweise gehört (der Song-lo-Schan liegt nur etwas weiter im SO.). Dieser Bodhi-Darma stirbt im J. 495 nach Chr. Geb. daselbst, und ist bei den Chinesen unter dem Namen Ta-mo wohl bekannt, was zu den frühern christlichen Hypothesen der ältern Jesuiten irre führte, ihn mit St. Thomas und die Einführung des milden Buddhathums mit dessen christlichem Apostolate aus Indien zu verwechseln. Bodhi-Darma mit seinen Nachfolgern bildet die Reihe der merkwürdigen 33 Buddha-Patriarchen, über welche Ab. Remusat aus Japanischen Quellen, die man *Acta Sanctorum* der Buddhisten nennen kann, die ersten historischen Daten mittheilt (vergl. Bd. I. S. 208). Daſs dieser Ueberbringer des Buddha-Kultus, aus Indien nach China, aber nicht ganz ohne Interesse für Botanik war, zeigt sein symbolischer Ausspruch, mit dem die Legende ihn sterben läſst. Er sagt: »Ich bin in dieses Land gekommen, um das Gesetz zu verbreiten und die Menschen von ihren Leidenschaften zu befreien. Die fünf Blätter der Blumen schlieſsen sich an ihrer Wurzel im Fruchtboden zur Frucht zusammen; so habe auch ich meine Bestimmung erreicht.« Hierauf verschied er, und hinterlieſs seinen Schülern das Gesetz und —

---

15) A. Remusat Mém. sur la Succession des 33 Patriarches de la Religion de Buddha im Journ. des Savans. 1821. p. 13—14.

den Theetrank als Beſänftigungsmittel gegen alles Uebermaaſs.

Wir kennen kein älteres Datum, welches über diese Zeit der Einführung im 6. Jahrhundert hinaufreichte; möchten chinesische Literatoren doch darüber antiquarische Untersuchungen anstellen. Das älteste Factum, welches wir auffinden konnten, führt in die Periode der Tang-Dynastie zurück, in deren Annalen [16]) es beim Jahre 793 nach Chr. Gebr. heiſst: »im ersten Monde dieses Jahres wurde zum erstenmal Zoll auf den Thee gelegt;« also muſste er damals, drittehalbhundert Jahr nach Bodhi-Darma, schon in allgemeinern Gebrauch gekommen seyn. Dies bestätigt die merkwürdige Stelle des von Renaudot edirten, unbekannten arabischen Reisenden, Ende des 9. Jahrhunderts (der bald nach 879 in Canfu war) [17]), welche man bisher für die älteste Erwähnung des Thees hielt, wo derselbe, etwa 100 Jahre später, sagt: »Der Kaiser der Chinesen erhalte seine Abgaben von dem Salze und einem Gewächse, dessen Blätter sie mit heiſsem Wasser abgekocht trinken, und wovon in allen Städten in groſser Menge verkauft werde, was groſse Geldsummen einbringe. Sie nennen es Sah, es sey ein Busch, noch reicher an Blättern als der Granatbaum, deren Geruch angenehmer, die aber etwas Bitteres haben. Man lasse das Wasser kochen, gieſse es auf die Blätter, und dies Getränk heile mancherlei Uebel.« Von einer Ausfuhr dieses Tscha durch den Handel spricht aber dieser arabische Reisende, der Kan-phu (Canfu) [18]), den

16) P. Gaubil Histoire de la Dynastie de Grands Tangs in Mém. conc. l'Hist. des Chinois. Paris 1814. T. XVI. p. 141.

17) Gaubil l. c. p. 271. Renaudot Anciennes Relations des Indes et de la Chine de deux Voyageurs Mahometans etc. Paris 1718. 8. p. 31. Not. p. 222—226.

18) Klaproth Tableaux hist. de l'Asie p. 227. Not.

alten Hafen von Hang-tscheou-fu in Tschekiang (unter 30° N. Br.) besuchte, also recht eigentlich die Thee-Provinz, noch nicht. Gewiſs hat diese auch erst weit später Statt gefunden.

Schon der Jesuiten-Pater Martin Martini [19]) weiſs, als Augenzeuge (Mitte des 17. Jahrhunderts), daſs im Süden von Nanking, im südlichsten Distrikt der Provinz Kiang-nan, der beste Thee wächst, und sagt daher, bei Beschreibung der dortigen Stadt Hoei-cheu, er wolle doch hier der Blätter Cha, dem liebhabenden Leser und Kräutermann zu gefallen, erwähnen, die sonst nirgend so gut wachsen wie hier. Er beschreibt nun das Staudlein und die Bereitung des Tranks, dessen Tugend und Kraft die Sinesen weitläufig preisen, bemerkt aber, daſs er die Pflanze, welche den köstlichen Trank gebe, für wild nicht, sondern daselbst erst für eine gepflanzte Art halte, auch sey der Trank von so verschiedener Art, an Blume und Kraft, daſs ein Pfund, bei Sinesern selbst, von einem Heller bis an zween und mehr Gulden steige. »Ihm schreibe man zu, daſs die Sineser nichts vom Stein und Podagra wüſsten, daſs er alle Unverdaulichkeit und Crudität des Magens mit wegnehme, dem Trunkenen Leichtigkeit bringe neben neuen Kräften, mehr als gewöhnlich zu trinken. Er mache alle Ungelegenheiten der Völlerei verschwinden, weil er die übrigen Feuchtigkeiten verzehre und abführe, auch denen, so wachen wollen, die schlafsüchtigen Dämpfe vertreibe; also läſst er die fleiſsigen Studenten mit dem Schlaf nicht überfallen werden. Bei den Sinesern wird er mit mancherlei Namen genannt, nach den Orten und nach der mancherlei Güte; der allerbeste der Stadt Hoei-cheu in der Provinz Kiang-nan werde Sunglocha

19) P. Martini Novus Atlas Sinensis. Amstelod. 1655. Fol. ed. J. Blaeu. p. 109.

(Sing-lo Tscha, im Handel) [20]) genannt.« — So weit der Pater Martini, mit dem auch der spätere Pater Du Halde [21]) übereinstimmt, wie wir oben anführten. Martini sagt aber auch noch nichts von der Ausfuhr dieses Kräutertrankes. Der groſse Verbrauch dieses Theetrankes, über den die Mongolische Geschichte ein merkwürdiges Datum enthält, scheint demnach nur inländischer gewesen zu seyn. Im Jahre 1285, sagen die Mongolischen Annalen, unter Khublai Khan, ward dessen Finanzminister gestürzt, der alle Abgaben so erhöhet hatte, daſs die Abgabe vom Tscha [22]) in der Provinz Kiangsi, durch allerlei Willkührlichkeiten, bis zu 15 Millionen (Lan?) bei den Zollstätten gesteigert worden war. — Und doch gehört diese Central-Provinz China's, Kiang-si, selbst zu den ächten Thee-Distrikten zu der Heimath des Strauchs. In der lehrreichen und ausführlich lokalisirten Produkten-Beschreibung des Kuang-yü-ki (oder Kuang-yu-thu-ki, i. e. *Universae terrae Descriptio*, unter den Ming 1403 — 1425 nach Chr. Geb. edirt) [23]), werden 9 Provinzen des chinesischen Reichs (Kiang-nan, Honan, Tschekiang, Kiang-si, Hukuang, Szü-tschuan, Fukian, Yunnan, Kueitscheu) angegeben, in welchen die Theestaude wächst; alle südwärts des 33° N. B., und die meisten südwärts des groſsen Kiang (oder Yan-tse-kiang) des sogenannten Blauen Stroms. Aber auch keine einzige Lokalität ihres Vorkommens ist südwärts des 24° N. Br. Also

20) Milburn Oriental Commerce l. c. p. 503. — 21) Du Halde Description de la Chine. T. I. p. 24. III. p. 586 — 594.

22) Mailla Hist. gén. de la Chine. T. IX. p. 423.

23) Kuang-yu-ki von Lu-ing-yang (ältere Ausg. Klaproth Libror. Sinicor. Cat. No. 76.), hier nach der neuern Edition der königl. Universitäts-Bibliothek in Halle, nach Dr. Schott schriftlich mitgetheilter Uebersetzung.

erreicht die Sphäre der Verbreitung der Theestaude den tropischen Wendekreis noch nicht; und ihr Vorkommen ist ganz subtropischer Art. Ihr südlichstes Vorkommen ist in der Provinz Yunnan, im SO. der gleichnamigen Capitale, im Distrikt Kuang-si-fu (Quangsi bei D'Anville [24]); ihr nördlichstes Vorkommen ist nur in 2 Distrikten im Norden des untern Kiang-nan-Stroms, nämlich im südlichsten Winkel der Provinz Honan, im Distrikt der Stadt Shü-ning-fu (Yu-nhing bei D'Anville) und in der Provinz Kiang-nan, am linken Stromufer im Distrikt Lu-tscheu-fu (Liu-tcheou bei D'Anville). In zweierlei Gruppen ist das Vorkommen der Theestaude dieser Zone des Parallels, zwischen 24° bis 35 Höhe° N. Br. getheilt, ein Gürtel von 135 geographischen Meilen Breite von Süd nach Nord, auf welchen die Thee-Kultur überhaupt eingeschränkt zu seyn scheint.

a. Die westliche Theegruppe nebst der südlichen, und der Landhandel gegen West.

Die westliche Gruppe ist für den Norden von geringerer Bedeutung, aber an sich wichtig genug, nur bisher fast gänzlich unbeachtet geblieben, weil sie nichts für den Europäer-Handel abwarf. Diese westliche uns unbekanntere, liegt in einigen Distrikten der Provinzen 1) Yunnan, des südlichen, 2) Szu-tschuan und von 3) Kueitscheu, wo uns 9 Distrikte namentlich aufgeführt werden, die diesen Thee liefern, die mehrsten in den Thalgebieten des mittlern Kiangnan (oder Yan-tse-kiang) und seiner groſsen Zuflüsse, um die Capitalen jener drei Provinzen — (die Distrikte heiſsen in: 1) Talifu, Kuang-si-fu, Wan-tian-tscheu (?), in 2) Kia-thing-tscheu, Lu-

24) D'Anville Carte générale de la Chine.

tscheu, Ya-tscheu-fu, in 3) Kuei-jang-fu, Sin-thian-wei, Phing-yue-fu). — Diese mögen wohl ein Theeprodukt für den Landhandel nach Tübet liefern. In Tübet selbst ist uns über den Wachsthum der Theestaude nur ein einziges Datum an der alleräuſsersten Ostgränze bekannt. Es ist die äuſserste Westgränze ihrer Verbreitung; wir finden sie nach dem allerneuesten Berichte (Lou-houa-tschu's Reise 1791) auf der Gränze zwischen Yünnan und Tübet, zunächst der Enclave, welche durch die Gränztraktate der Chinesen mit dem Dalai-Lama, seit 1726 an China gekommen ist. Es ist der Tchachuting, d. h. der Hügel mit den Theebäumen [25]), welcher nach der Station Bathang (545 Li von Lithang, d. i. etwa 50 geogr. Meilen) schon auf der Westseite des Yalong-kiang (Yar-lung, d. i. der Groſse Strom, der obere Lauf des Kiangnan, oder Jan-tse-kiang, Blauer Fluſs), des Gränzstromes zwischen China im Ost und Tübet im West liegt; also in die östlichste Gränzprovinz Tübets, über welchen die groſse Heerstraſse von Tsching-tu-fu der Capitale von Se-tschuen nach Hlassa in Tübet führt. Die Einwohner der Gegend scheinen indeſs ziemlich unabhängig von Tübet wie von China zu leben. Zu welcher Sorte Thee jener in der Westgruppe wachsende gehört, wird uns leider daselbst nicht gesagt. Die Jesuiten führen indeſs noch weiter, in SW. von jener Stelle, in Yünnan, auf der Gränze gegen Pegu, Ava, Laos und Tungking, eine Gegend an, welche Pou eul [26]) heiſse, wo auch eine andere Sorte Thee wachse, welche sie mit dem Namen Pou-eul-

25) Wei tsang thou chy, d. i. Nachrichten von Wei und Tsang u. s. w. in Decription du Tubet, trad. du Chinois en Russe p le P. Hyacinthe Bitchourin etc. ed. J. Klaproth. Paris 1831. 8. p. 204. cf. Nouv. Journ. Asiatiq. T. VI. p. 203.

26) Du Halde Description de la Chine T. I. p. 26.

tscha belegten. Der Handel damit sey dort bedeutend; die Kaufleute reisen dahin, weil dieser Ort der nächste Markt am Gebirge sey; den Fremden sey aber der Zutritt von den Landes-Einwohnern verboten. Nur einigen erlauben sie, nach Verabredung, sich bis zum Fuſse dem dortigen Theegebirge zu nähern, um die Quantität des Thees, dem getroffenen Abschlusse gemäſs, zu übernehmen. Diese Theebäume sollen hoch, zweigig, ohne Ordnung wachsen, und ohne durch die Kultur gepflegt zu werden. Die Blätter sind viel länger und dicker als die der Ostgruppe; man bringt sie in runde Massen und verkauft sie zu guten Preisen. Dies ist der Thee, welcher ganz allgemein in Yünnan und Kueitscheu (Koei-tscheu bei D'Anville) im Gebrauch ist. Man schneidet diese Kugeln in Stücke, wirft diese in heiſs Wasser; der Thee wird röthlich, hat nichts herbes, aber auch nichts angenehmes. Die Missionaire kosteten ihn selbst, er schien heilsam; aber, um wirksam zu seyn, wie derjenige der Ostgruppe, muſste man die Dosis immer stets doppelt so stark nehmen. Dies scheint uns dafür zu sprechen, daſs dieses derselbe Thee ist, den Crawfurd (1826) bei den Burmanen in Awa kennen lernte, und welcher aus der nächsten Provinz Yünnans (hier etwa unter 24° N. Br.) im Nordosten des Burmanischen Gränz-Emporiums B'hamo, über dasselbe, vom Lukiang (oder Saluen) und Lu-tschuan, oder Lung-tchuan (linker Zufluſs des Stromes von Awa, unterhalb B'hamo, Panmo oder Bhanmo bei Hamilton, vom Osten einfallend) her abwärts in das Burmanenreich eingeführt wird. Auf der chinesischen Weltkarte »King-pan-thian-ti-zinan-tu,« i. e. »*Tabula universalis terrae coelique forma maxima*,« auf hiesiger königlicher Bibliothek, deren Uebersetzung ich Dr. Schott verdanke, ist zwischen beiden genannten Flüssen, an der Gränze des Burmanenreiches, im Norden der mir sonst unbekannten Gränzpforte

Schi-öl, ein Berg mit der Benennung Tscha-schan-jin, d. h. die Bewohner des Theeberges eingezeichnet, der jene Lokalität zur Gewiſsheit erhebt. Dieser Thee, sagt Crawfurd, werde aus China in Ava eingeführt, er konnte indeſs keine Gewiſsheit bei den Burmanen darüber erhalten, und vermuthete, daſs dieses [27]) Produkt aus Yunnan, oder aus einer Nachbarprovinz Yunnans komme. Es ist ein grober, schwarzer Thee, nicht schlechter, als die sogenannte gewöhnliche Bohea-Sorte. Er wird hier in dicken Tafeln (cakes, also wie der Ziegelthee) verhandelt, und ist allgemein bei den chinesischen Kolonisten in Ava im Gebrauch; auch bei den Burmanen, die ihn bezahlen können. Der Preis in den Kramläden der Residenz Ava ist selten mehr als 1 Tical für 1 Viss d. i. 6½ Pence für 1 Pfund Thee); aber en gros wird sein Preis auf der Messe zu Midé, nur 2 Stunden von Ava, bei der Ankunft der Chinesischen Karawane aus Yunnan, nicht über die Hälfte dieses Preises betragen. Aus einem neuesten Handelsbericht in der Calcutta Gazette kommt dieser Schwarze Thee, auch in runde Kuchen oder Ballen [28]) geformt, in bedeutender Menge zu den Burmanen, wo seine Einfuhr wie überall wohl im Steigen seyn mag. Einiger ist durch guten Duft ausgezeichnet, und unterscheidet sich von dem, welcher in Canton verkauft wird, doch in etwas; die bessern Sorten würden, versichert der Berichterstatter, auch für den Europäischen Markt passen. Er giebt den Handelspreis noch weit wohlfeiler (nämlich en gros) an; nur 1 Tical (wenig über 1 Rupie) für 4 Pfund. Verschieden von diesem Chinesischen Thee aus Yunnan ist der Burmanische Thee, den die Burmanen

27) John Crawfurd Journal of an Embassy to the court of Ava 1827. London 4. 1829. ch. XVI. p. 436.

28) Calcutta Convernement Gaz. 3. Juli 1827. Asiatic Journal Lond. Vol. XXXIII. 8. p. 64.

Digitized by Google

Lap'het [29] nennen. Auch dies ist, nach Crawfurds Ansicht, der von dem Könige der Burmanen Geschenke an Betel, Tabak und diesem Lap'het erhielt, eine Art Thea-Pflanze, die er für hier einheimisch hält; eine grobere Art mit Blättern elliptisch, länglich, gesägt wie die Bohea, aber breiter. Die Burmesen essen dieses Blatt präparirt mit Sesamöhl und Knoblauch, wodurch es einen olivenähnlichen Geschmack erhält. Nach dieser Pflanze nennen die Burmesen, gegen den Gebrauch aller übrigen Völker, den Chinesischen Thee, nicht mit dem Chinesischen Namen Tscha, sondern Lap'het und Lap'het-re, d. h. „Thee-Wasser," obgleich sie von ihrem Lap'het nie die Infusion bereiten. Diese Thea-Lap'het wird aber von einigen Burmanischen Gebirgsvölkern erst 5 Tagereisen im Norden von Ava gebaut, daher konnte Crawfurd diese Pflanze, bei seinem dortigen Aufenthalte, nicht selbst zu sehen bekommen, wodurch ihre Species dann wol systematisch bestimmt worden wäre; man berichtete ihm aber, daſs die beste Sorte dieses Productes von der Volksrace D'hanu gebaut werde, die etwa 10 Tagereisen fern im N. O. von Ava wohnten. Dies führt uns nahe nach B'hamo, in die wahre Heimath des Thees von Pou eul in Yunnan zurück, den wir zuerst durch die Jesuiten kennen lernten. Unstreitig ist es derselbe schwarze, grobe Thee mit den breiten Blättern, welcher die Hauptwaare des Thees im Landhandel gegen West durch Tübet über Hlassa, Butan, Nepaul bis Leh oder Ladak bildet. Die Tübeter, sagt der Chinesische Autor [30]) in der Beschreibung Tübets, verbrauchen sehr viel Thee, so, daſs schon wäh-

29) J. Crawfurd Emb. to Ava l. c. p. 115, 450.

30) Wei-tsang-thou-chy etc. Descr. du Tubet b. Klaproth p. 41, 86; Journ. Asiatiq. nouv. Serie. Paris IV. p. 121, 247.

rend der Zeit der Herrschaft der Dynastie der Ming (1341—1628), die, welche ihren Tribut an China brachten, vorzüglich Zeuge und Thee als Waaren mit in die Heimath aus China nahmen, seit 1465. Es wurde ihren Chefs, von Seiten des Chinesischen Kaisers, die Ausfuhr von Pferden und Thee, als eine besondere Gnade gestattet, um sie im Gehorſam zu erhalten. Wirklich, fügt er hinzu (im J. 1791), ist den Tübetern das Theetrinken zur täglichen Nahrung nothwendig geworden, um nur ihr trocknes Gerstenmehl (Tsanpa), ihre Hauptnahrung, das sie roh essen und in der hohlen Hand mit etwas Thee anfeuchten, hinunter zu spülen. Zwischen ihrem Essen wird immer Thee, auch a. getrunken. Mit den Theeblättern des Theeabsudes und rothem Zucker muss sich jede Tübetische Frau, die vor einem Lama erscheinen will, das Gesicht beschmieren, um nicht den Vorwurf einer Buhldirne gegen ihn auf sich zu laden; ein gutes Mittel um den Theeabsatz durch alle Haushaltungen eines an Geistlichen so überfüllten Landes zu verbreiten. Eben so ist das gebirgige Butan, das rechte Land der Theetrinker, und schon Turner 31) schilderte, während seines Aufenthaltes in Tassisudom bei dem Teschoo-Lama, hinreichend seine Ungeschicklichkeit in der Art den trockenen Reis und das feine trockene Mehl mit dem Thee hinunter zu bringen, oder das Gemengsel von Wasser, Mehl, Butter, Salz und Bohra-Thee, wie er ihn nennt, und andern adstringirenden Substanzen mit einigem Anstande aus den vorgesetzten Tassen mit Beihülfe der Chinesischen Stäbchen zu verschlingen. In Nepaul bemerkte schon Pater Georgi 32) gehöre Thee zur täglichen Nahrung; aber die-

31) Turner Embassy to Tubet. Lond. 4. p. 124; Deutsche Uebers. Hamburg 1801. 8. p. 93, 203, 278.

32) Fr. A. A. Georgii Alphabetum Tibetanum. I. Itiner. L'hassen

sen erhalten die Einwohner durch Kaschmirische Handelsleute von ihren Commanditen in Hlassa wie in Bengalen, von wo Thee und seidene Zeuge zu den Haupteinfuhren gehören. In der so reichen einheimischen Flora Nepauls lernte Fr. Hamilton keine Thee-Pflanze kennen. Aber der Gebrauch des Theetrinkens ist durch die hohe Tübetische Terrasse im Norden der Gangesquellen bis nach Ladak vorgedrungen, von wo Moorcroft in einem Briefe (25. April 1822) [33]) schreibt: Der Schwarze China-Thee macht die Basis aller Nahrung der Einwohner dieser Handelsstadt aus; er wird in Pulver gerieben und gekocht, also wohl auf ähnliche Weise gespeiset wie in Tübet, und durch alle Länder der Mongolen; 10 Jahre früher war Moorcroft am Wallfahrtsorte des Heiligen Mana Sarovara, am Fusse des Schneegebirges Kailas, nahe den Indusquellen, 3 Theehändlern begegnet, die in China wohl bekannt waren, er hatte also auch den Weg dieser Einfuhr erforscht [34]).

Dies wäre nun die äuſserste West-Grenze der Thee-Verbreitung auf dem südlichen Landwege durch Yunnan und Tübet nach Ladak; denn der Thee der Perser, den schon Adam Olearius (1637) [35]) in den Theeschenken in Ispahan trank, kam wol nicht über diese, sondern auf der Nordstraſse über Kaschgar, wie er sagt, durch die Usbekischen Tatarn; daher auch die Theeschenke am Maidam in Ispahan die Tzai-Chatai-Khane genannt wurde. Ehe wir jedoch diesen nördli-

se. p. 445; Francis Hamilton Account of Nepaul Kingdom Edinb. 4. 1819. p. 212.

33) W. Moorcroft Letter in Transactions of the Roy. Asiat. Soc. London 4. 1824. Vol. I. P. I. p. 50.

34) W. Moorcroft Journey to Lake Manasarovara in Undes etc. in Asiatic Researches Calcutta 1816. 4. Vol. XII. p. 462.

35) Adam Olearius Reisebeschreibung nach Moskau und Persien. Hamburg ed. Fol. 1696. Lib. V. cap. 17. p. 315.

chen Landweg geographisch verfolgen, ist noch vorher die südlichste Kultur des Thees in Hinter-Indien zu erwähnen, die wir erst neuerlich durch Crawfurd kennen lernten. Wahrscheinlich dieselbe Art wie in Yunnan, die nach Crawfurd noch weiter im Süden, als die bisher genannten nämlich, in Cochin China und Tonquin in grosser Menge gebaut wird. Schon 1822 erfuhr dieser treffliche Beobachter, daſs es in Cochin China's centralem Theile [36]) eine sehr starke Theecultur gebe, die einen sehr gemeinen und wohlfeilen Thee (1 Pfund selten über 1 bis 2 Pence Preis) liefere, von dem er damals für die ärmere, an Thee gewöhnte Volksclasse in England groſsen Vortheil hoffte. Sechs Jahre später (1828), als derselbe ausgezeichnete englische Embassadeur, dem die Erdkunde den gröſsten Theil der neuern Kenntniſs Hinterindiens verdankt, auf der Rückreise von der Residenzstadt Hué in Cochin China nach dem Hafen Turon die Landreise machte, sahe er auf dem 3ten Tagemarsche (19. Oct.) [37]) beim Aufsteigen zur Gebirgskette, welche die Bai von Turon im Norden umgiebt, auf einer Anhöhe von etwa 600 — 800 Fuſs über der Ebene, das erstemal eine Theepflanzung; die Büsche waren aber nur wenig gepflegt; sie waren bis 12 Fuſs hoch, die Blätter breit und rauh; das Gebirge, an dessen Fuſs die Anpflanzung lag, erhob sich zu 4000 Fuſs. Die Passage führte nur über einen Sattel des Bergzuges doppelt so hoch als die Theepflanzung, 1600 Fuſs üb. d. M. hinweg; die Lage hier, nahe am Meere, ist etwa 16° N. B. Das Clima schien hier (16. Oct.) das angenehmste Europäische zu seyn; in allen Dorfschenken wurde auch Thee

36) Report of Crawfurd Mission to Cochin China 1822. Asiatic Journal. Lond. 1825. Vol. XIX. p. 284.

37) John Crawfurd Journal of an Embassy to the Courts of Siam and Cochin China etc. London 4. 1828. p. 284.

gegeben. Leider ward hier der treffliche Botaniker Finlayson, der diese Expedition begleitete, schon so krank, daſs er in dem Palankin vorübergetragen keine Beobachtung mehr zu machen im Stande war, und bald darauf auch seinen Tod fand. Das Resultat der sorgfältigsten Erkundigungen [38]) Crawfurds war, daſs der Thee in den beiden Landschaften Tonquin und Cochin China, aber nicht in Kamboja, gebaut werde. Es scheint dieselbe Species wie die Thea Sinensis in China zu seyn; nur eine schlechtere, rauhere Qualität, wegen vernachlässigter Cultur, oder, weil vielleicht das Clima schon unpassender zur Gewinnung der edlern, feinern Sorte ist. Das Blatt ist 2 bis 3 mal gröſser; die Methode der Zubereitung so nachlässig, daſs man beim ersten Blick in den Butiken des Marktes zu Saigun, wo er in Menge verkauft wird, Tabaksblätter zu sehen glaubt. Obwohl groſs und geil, hat das Blatt doch weder Bitterkeit noch Duft. Daher kocht man es hier statt der bloſsen Infusion des Chinesischen Thees. Die Gochin Chinesen trinken ihn in groſsen Näpfen, mit oder ohne Zucker, und halten ihn nach der Arbeit für sehr erfrischend; auch die Britten fanden ihn so. Er wird nur im Berglande gebaut, daher sahen ihn die Reisenden wenig. Der beste ist in der Provinz Kwang-yi (der Preis 6 bis 8 Quan für 1 Picul grober Sorte; bis 20 Quan für 1 Picul bester Sorte). Schon 1666 war diese Theepflanze in Cochin China in Cultur, nach Pat. de Morini's Berichte. Dennoch wird noch sehr viel Chinesischer Thee aus China in Tonquin und in Cochin China eingeführt. Dieser eingeführte Chinesische, und nicht der einheimische, ist es, der dort allgemein durch alle Klassen des Volkes consumirt wird. Diese Einfuhr geschieht durch Chinesische

38) J. Crawfurd Journ. etc. l. c. p. 477.

Digitized by Google

Junken, welche aus den Häfen der eigentlichen marinen Thee-Provinzen Chinas (Tchekiang und Fukian) ihn direct dahin bringen, deren jährlich, seit dem Etablissement von Singapore, auch dahin, mehrere dieselbe Waare (Good ordinary Bohea) zur einheimischen Consumtion bringen. Die Quantität dieses in Singapore eingebrachten Thees war im Jahre 1823 nach officiellen Registern [39]) 17640 Pfund, in den 3 folgenden Jahren stieg diese Einfuhr auf 111200, 117148 und sogar 1826 auf 3239.3 Pfund, worauf England die Hoffnung mit Recht gründen kann, dass, falls auch der Cantonhandel seine Hemmungen erleiden möchte, doch direct oder über Siam und Cochin China der Theehandel seinen wiewohl etwas veränderten Fortgang haben würde, und dieselben Junken sind es unstreitig, welche schon vor dem Handel der Holländer und Engländer nach China, vielleicht schon vor der Portugiesen Zeit, diese Waare bis Indien, wenigstens bis Malacca brachten. Gewiſs bis Malacca, denn dort sahe sie schon Texeira [40]) zu Anfang des XVII. Jahrhunderts, dessen Relation, 1610, in Antwerpen erschien; und Albr. v. Mandelsloh fand in Surate (1638) [41]) schon das Trinken des Theewassers ganz allgemein bei den Indianern und auch bei Engländern und Holländern, zu einer Zeit, wo dies Kraut und die Sinesischen Theetassen noch so rar in Europa waren, daſs man letztere, aus denen der Valet-Trunk, wie Olearius sich ausdrückt, gereicht ward, samt etlichem Kraut in der Herzoglich Gottorffschen Kunst- und Ra-

39) Island of Singapore Chapt. XIV. in J. Crawfurd Journ. etc. l. c. p. 541.

40) Texeira Relaciones del. Origen etc. Amberes 1610. 8. p. 19. n. Sprengel Gesch. der geogr. Entd. 8. 1792. p. 190 Not. m.

41) Albrecht von Mandelsloh Morgenländische Reisebeschreibung ed. Hamburg 1696. Fol. Lib. I. cap. XI. p. 39.

ritäten-Kammer aufzubewahren für nicht unwerth hielt. Denn in Amsterdam war das Kraut, Thee genannt, zwar wol bekannt, wie Adam Olearius bemerkt, aber doch nicht immer zu haben, und nicht in Menge, weil, wie ihm berichtet worden, die Franzosen es sehr an sich kauften. Die Holländer in jener Zeit kauften diesen Thee aber nicht von den besten Sorten in China, sondern von den geringern, durch ihre Factoreien in Japan [42]) auf.

Von der westlichen Thee-Gruppe in Yunnan und ihrem Anhang, welche den Markt von Tübet auf dem südlichen Landwege mit dieser Waare versieht, ganz unabhängig vom Europäischen Handelsverkehr, und von der südlichen Thee-Gruppe Hinter-Indiens, welche wir jener sogleich beigefügt, um die ganze Sphäre der Verbreitung ohne Einseitigkeit überschauen zu können, die aber bis jetzt nur für die dort einheimische Consumtion sorgte, einst aber auch für den Europäischen Markt von Wichtigkeit werden könnte, gehen wir zur Untersuchung der östlichen Thee-Gruppe zurück.

(Fortsetzung folgt.)

Bemerkungen über die Bertramwurzel der Apotkeken

von

Professor Dierbuch.

Die Kenntniſs einer groſsen Zahl unserer Arzneipflanzen, die noch gegenwärtig im Gebrauche sind, verdanken wir

42) Renaudot Not. in Anciennes Relations l. c. p. 226

den alten Aerzten Roms und Griechenlands: als im Mittelalter nach einer langen Reihe von Jahren, während welche alle Wissenschaften unterdrückt blieben, diese wieder aufzuleben anfiengen, waren es nur die Schriften der genannten Völker, die man las und studirte. Auch die Aerzte konnten nichts Anderes und nichts Besseres thun; es war darum natürlich, daſs man sich auch vorzugsweise um jene Arzneipflanzen bemühte, die im Alterthume gebräuchlich, und deren Heilkräfte geprüft waren. Dahin gehörte denn nun auch die Bertramwurzel, Pyrethron der alten Aerzte. Dioscorides gibt davon eine zwar kurze, aber doch solche Beschreibung, daſs man nothwendig darunter eine Doldenpflanze verstehen muſste, deren Wurzel sich durch eine besondere Schärfe auszeichnete. Das wahre Pyrethron der Griechen und Römer konnte nur eine *planta umbellifera* sein, auch bilden die alten Botaniker unter dem Namen *Pyrethrum verum*, der wahre Bertram, nichts anderes ab, als eine Schirmpflanze, die dann von Caspar Bauhin in seinem Pinax den Namen *Pyrethrum umbelliferum* erhielt. Andere Aerzte jener Zeit, die sich weniger um die Gestalt der Pflanze bekümmerten, sondern nur deren scharfen Geschmack berücksichtigten, gaben bald Achillea Ptarmica, bald Artemisia Dracunculus, bald Pimpinella Saxifraga für die Bertram-Pflanze aus, und dies hatte wenigstens so viel zur Folge, daſs alle die eben genannten Gewächse eine Stelle im Arzneischatze bekamen und sich auch theilweise bis auf den gegenwärtigen Tag darin erhalten haben. —

Betrachten wir aber nun zuvörderst

1. *Den wahren Bertram der Alten;* Betrachtet man die Abbildungen, welche Mathiolus und Dalechamp von dem *Pyrethrum verum* lieferten, und liest man besonders die Beschreibung genau nach, die Caesalpin davon entwarf, so wird man bald auf das allerbestimmteste überzengt sein, daſs sie

darunter nichts anderes verstanden, als *Selinum palustre L.* eine Schirmpflanze, die an nassen Orten und in Sümpfen durch ganz Europa wild wächst, und wiewohl selten auch an trocknen Orten vorkommt. Sie ist sehr veränderlich und daher auch nicht nur unter verschiedenen Namen beschrieben worden, sondern man glaubte selbst mehrere verschiedene Species in ihr zu finden. Hoffmann nannte sie Thysselinum palustr, Mönch Peucedanum palustre, Savi — Athamanta pisana, eine Benennung die besonders darum interessant ist, weil auch Caesalpin sein Pyrethrum in den Sümpfen von Toskana fand. Vieler andrer Synonymen nicht zu gedenken. Im Deutschen heiſst diese Dolde. Elsenich oder Oelnitz und ihre Wurzeln kommen selbst in die Apotheken unter dem Namen Radix Olsnitii, sie wurden neuerdings wieder von Schweizer Aerzten als ein Mittel gegen die fallende Krankheit gerühmt. *) Die Wurzel hat einen starken aromatischen Geruch und einen sehr scharfen hitzigen Geschmack, so daſs sie im Norden selbst als Gewürz statt Ingwer dienen soll. Schon Conrad Gesner wuſste, daſs Selinum palustre, das er *Pyrethrum germanicum* nennt, in den Sümpfen bei Pisa wächst, und theilt dabei die ihm von andern Aerzten bekannt gemachte Beobachtung mit, dieser deutsche Bertram sei getrocknet schärfer als der eben so getrocknete italienische, dieser letztere aber übertreffe im frischen Zustande den deutschen an Schärfe bei weitem.

---

*) Hier hätten wir wieder eine neue Bestätigung des alten Satzes, daſs die Aerzte der Vorzeit die Wirkungsweise der Arzneipflanzen genau kannten, denn gerade das Pyrethrum galt als ein höchst kräftiges Mittel gegen die Epilepsie, so zwar, daſs man selbst durch die blos als Amulet angehängte Wurzel des Pyrethrum sich vor dieser fatalen Krankheit schützen zu können glaubte. In irgend einer medicinischen Zeitschrift werde ich diese interessante Sache näher auseinandersetzen.

Digitized by Google

Wie lange man nur allein dieses wahren Pyrethrum sich bediente, läſst sich nicht wohl bestimmen, aber so viel ist gewiſs, daſs man bereits im 16. Jahrhunderte ein andres Pyrethrum aus Afrika brachte und in den Officinen einführte, wo es sich auch bis auf die gegenwärtige Stunde erhalten hat. Dies ist

2. Die römische oder diche Bertramwurzel; *Pyrethrum romanum Guibourt.* die in Frankreich wenigstens noch immer die gebräuchliche Sorte. Die Pflanze, von welcher sie herrührt, ist ohne Zweifel *Anthemis Pyrethrum L.*, welche Poiret (Reise in die Barbarey Bd. 2. p. 240) im nördlichen Afrika wild wachsend antraf, die aber auch noch an andern Orten in der Nähe des mittelländischen Meeres vorkommen möchte. Sie ist ohne Zweifel eine perennirende Pflanze, wie man schon aus der Beschaffenheit der getrockneten Wurzel entnehmen kann. —

Nicht nur die Wurzel, sondern auch die lebende Pflanze selbst kannte man bereits im sechzehnten Jahrhunderte, und Liebhaber der Pflanzenkunde zogen sie schon damals in Deutschland selbst in den Gärten, so daſs Hieronymus Tragus, Leonhard Fuchs und andere Viele der deutschen Botaniker in ihren Kräuterbüchern sehr kenntliche Abbildungen davon liefern konnten, ja in späteren Zeiten fing man selbst, namentlich im Magdeburgischen an die Pflanze im Groſsen zu ziehen, und aus der Wurzel einen kleinen Handelszweig zu machen. Dies ist

3. die thüringische oder deutsche Bertramwurzel; *Pyrethrum germanicum Guibourt*, sie ist viel dünner, als die vorige, kaum federkieldick, spindelförmig und nur mit wenigen Fasern besetzt; bei uns die bekannteste Sorte, offenbar von einer jährigen Pflanze herrührend, und zwar, wie man sagt, von *Anacyclus officinarum Hayne.* Diese unterscheidet sich von der vorigen *Anthemis* oder *Anacyclus*

Pyrethrum nach Link (Handbuch zur Erkennung der Gewächse Bd. 1. p. 763) blos durch die jährige Wurzel und durch die faſt einblumigen Stengel. Sie ist ihr alſo ſehr nahe verwandt und meiner Meinung nach nichts mehr und nichts weniger, als eine bloſse Varietät derſelben, die ihren Urſprung der Cultur verdankt. Eine allbekannte Sache iſt es nemlich, daſs öfters Pflanzen des Südens, die in ihrem Vaterlande ausdauern, in nördlichen kältern Gegenden einen zweijährigen oder ſelbſt einjährigen Typus annehmen, wovon der Wunderbaum und der Majoran gemeine Beiſpiele ſind. In den Gärten der alten deutſchen Botaniker verhielt ſich die Pflanze als eine zweijährige.

Wenn Mathiolus das wahre *Anthemis Pyrethrum* auf den böhmiſchen Bergen wild gefunden haben will, ſo irrte er ſich wahrſcheinlich, denn dieſſeits der Alpen hat die Bertram-Kamille ihr Vaterland nicht, dagegen beſchrieb Gouan als im ſüdlichen Frankreich einheimiſch ein *Anthemis Pyrethrum*, welches von dem gewöhnlichen verſchieden ſein mag, und das man als ſynonym zu *Anthemis montana L.* oder *A. saxatilis Decandolle* brachte, ob aber dieſelbe ebenfalls eine brennende ſcharfe Wurzel beſitzt, habe ich zu unterſuchen keine Gelegenheit.

Reichenbach rechnet (Flora germanica excurſoria p. 226) *Anacyclus officinarum Hayne* geradezu als ſynonym zu *A. Pyrethrum Link* und bemerkt noch dabei, daſs Hayne in Hinſicht der neu aufgeſtellten Art ſich getäuſcht haben möge, und daſs die Wurzel im Dresdner Garten finger- ja zolldicke Wurzeln geliefert habe; wodurch alſo die von mir oben angegebene Anſicht einigermaſsen beſtätigt wird, nach welcher man nur eine Species der officinellen Bertramwurzel, nemlich *Anthemis Pyrethrum L.* gelten laſſen kann.

Bemerkungen über einige Arzneipflanzen auf verschiedenen Inseln der Südsee.

von

G. Bennet.

Das Oel aus den Nüssen des *Tiairi*, des Aleurites triloba, gebrauchen die Otahaiten zu Einreibungen gegen Rheumatismus. Capitain Henry auf Otahaite erzählte mir, daſs er durch Anwendung dieses Oels schnell und vollkommen von einem heftigen Rheumatismus in den Gelenken geheilt worden sey.

Das *Uru-Uru fenua*, ist das Laub eines Farrnkrauts (Asplenium lucidum), welches die neuseeländischen Priester während ihrer Beschwörungsformeln über dem Patienten schwenken, wenn das Laub dabei zerbricht, so ist es ein Zeichen, daſs der Kranke nicht wieder genesen werde.

Die schmalen und runden fleischigen Blätter des *Maos*, Dendrobium teretifolium, oder vielmehr der ganzen Pflanze bedienen sich die Otahaiten bei acutem Kopfschmerz, so wie bei acuten Schmerzen anderer Körpertheile, äuſserlich angewandt. Die Blätter werden zerquetscht und aufgelegt, was schnell Erleichterung bewirken soll.

Taa-Taa-Hiara ist eine nicht näher bestimmte Pflanze, welche äuſserlich gegen Rheumatismus dient. Sie wird zerstoſsen, mit Wasser übergoſsen, oder auch mit andern Kräutern und Oel vermischt angewendet, indem man die Fasern des Mou-haari (eine Art Cyperus) damit befeuchtet.

Mou-niu ist eine Art Cyperus, die zerquetscht auf frische Wunden gelegt wird. Sie scheint etwas reizend zu wirken.

Das *Ufi* der Eingebornen ist Fagara Evodia Forst. Die Blätter riechen nicht unangenehm kräftig. Gegen Kopfweh

brauchen sie innerlich einen Trank, den sie aus den Blättern durch Quetschen mit Wasserzusatz bereiten. Aeuſserlich legen sie die gequetschten Blätter auf Zerreiſsungen, andere Wunden und geschwollene Beine auf. Wegen des starken Geruchs dieser Pflanze bedienen sich auch die Frauenspersonen derselben zur Anfertigung ihrer Kokara oder Halsbänder.

Moa. Diese Pflanze ist das Psilotum triquetrum, welches dem Lycopodium nudum Linn. nahe steht; sie wächst auf den Bergen häufig, man bereitet daraus einen Aufguſs gegen Eingeweidekrankheiten. Man nimmt von dem Aufguſs gewöhnlich zur Zeit ein groſses Bierglas voll auf einmal.

Atoto oder *Akoko* ist eine officinelle Euphorbie der Sandwichinseln. Der Milchsaft hat einen angenehmen süſslichen, keineswegs scharfen Geschmack. Er dient zu äuſserlichen Umschlägen bei Geschwüren. Ich habe keine bedeutende Hülfe davon beobachtet.

Kumu-kumu, Moriugu, Mohugu-apoa-apoa sind die Namen verschiedener Kräuter, die man auf Tongatabu gegen eine grindartige Hautkrankheit gebraucht. Die Blätter werden gestoſsen, und mit einer Art Thonerde, *Kere*, vermischt, und kalt auf die Geschwüre geschlagen.

Den *Mami* (Antiaris) sah ich auf der Insel Tucopia, neben den Hütten der Eingebornen angepflanzt; ich konnte nicht ermitteln, ob er wild wachse oder nicht. Er steht dem Upasbaum von Iava nahe, und scheint mit der Antiaris macrophylla übereinzustimmen, die *R. Brown* im Anfang zu Flinders Reise beschrieben. Ich traf diesen Baum 8—12 Fuſs hoch, mit hängenden Zweigen. Die Blätter sind länglich, groſs, spitz und hellgrün. Die Frucht ist oval, etwas länger als ein Taubenei, äuſserlich rauh, von schöner scharlachrother Farbe. Zwischen Schale und Kern findet sich ein weiſser zäher Saft. Die Schale ist graulich, der Kern weiſs und

bitter. Die Eingebornen bedienen sich dieses Baumes entweder zum Färben oder zum Fabriciren des von ihnen selbst bereiteten Tuches.

Aus dem Auszug der Wurzel von *Kava* (Piper methisticum) bereiten die Eingebornen bekanntlich ein berauschendes Getränk. Auf der Insel Tongatabu bemerkt man zwei Sorten; die ächte und wilde. Die *ächte Kava* hat einen krummen aus Gliedern bestehenden Stengel, wird 8—9 Fuſs hoch; die Blätter sind herzförmig spitz, nervig und dunkelgrün; die reife Frucht ist glänzend roth. Die *wilde Kava*, Kava Ulni von den Eingebornen genannt, ist kleiner als die vorige; ihre Blätter sind rund herzförmig, hellgrün.

Man wendet die Wurzel in Aufgüssen als ein wirksames Mittel gegen Hautkrankheiten an. Ein zu groſser Wärmegrad soll auf die Wurzel nachtheilig wirken.

Perpenta. Mit diesem Namen benennen die Eingebornen die Ignatia. Der Baum wächst im Innern. In Manilla ist die Frucht wohlfeil zu haben. Sie wird gegen krampfhafte Unterleibsleiden innerlich und äuſserlich benutzt. Zum äuſserlichen Gebrauch wird die Nuſs mit Weinessig gerieben, bis sich ein Teig bildet, der wie ein Pflaster gestrichen und, z. B. bei Kopfschmerzen, an die Schläfe gelegt wird. Auch macht man Einreibungen davon mit Oel. Innerlich wird sie zu 2—10 Gran gegeben. Gegen die Folgen einer zu groſsen Dose scheinen die Einwohner kein Mittel zu kennen. (Lond. med, and phys. Journ. Ausgez. aus verschiedenen Aufsätzen v. Frorieps Notizen XXXI. Magaz. der ausl. Literat. der Heilk. von Gerson und Julius. Neue Folge IV. 169.)

Dritte Abtheilung.
Arzneyformeln, Therapie und Toxikologie.

Concentrirte Gelatina — Saccharolate und Formeln zu verschiedenen Heilmitteln, denen sie zur Grundlage dienen;

von

E. Mougon, Apotheker zu Lyon.

(Auszug aus dem Journ. de Chim med. VIII. 650.)

Es scheint mir sehr zweckmäſsig, zur innigen Vereinigung gewisser Arzneystoffe mit Zucker officinelle Zusammensetzungen anzufertigen, welche mit dem Namen *concentrirte Saccharolate* (Sacharolés concentrés) oder *gezuckerte Pulver* (Poudres saccharidées) bezeichnet werden können *).

Zu diesem Zwecke will ich nachstehende Formeln mittheilen:

Concentrirtes Hirschhorn-Saccharolat.

Geraspeltes Hirschhorn	4000	Grm.
Salzsäure	125	»
Brunnenwasser . . .	250	»

Man läſst die Salzsäure einige Stunden unter Umrühren auf das Hirschhorn wirken, wäscht dasselbe so oft mit warmem Wasser ab, bis letzteres geschmacklos abläuft, kocht

*) Von dem Grundsatze ausgehend, Benennungen für derartige Gegenstände in unserer Sprache so viel wie möglich in das Sachgeschlecht zu setzen, haben wir die Benennung so flectirt. d. Red.

das Hirschhorn zweimal mit 32 Pfund Wasser, jedesmal eine halbe Stunde lang, und raucht die filtrirte gelatinöse Flüssigkeit bei gelinder Wärme unter stetem Umrühren bis zu $\frac{1}{4}$ ab, setzt dem Rückstande im Wasserbade 2000 Grm. Zucker zu, raucht bis zur Trockne ab. und bewahrt das durchgesiebte, völlig erkaltete Pulver in wohlverschlossenen Gefäſsen.

Hirschhorngelée.

Gezuckerte Gelatina . . } ää Grm. 64.
Kochendes Brunnenwasser }

Der im kochenden Wasser gelösten Gelatina setzt man einen Tropfen Citronenöl, mit einigen Granen Zucker abgerieben, oder besser einige Tropfen Citronenspiritus zu. Nach dem Erkalten erhält man ein durchsichtiges Gelée von gehöriger Consistenz und angenehmem Geshmack.

Syrup von Hirschhorngelatina.

Gelatina - Saccharolat	250	Grm.
Zuckersyrup von 30° im Sommer und 29° im Winter	1500	»
Wasser	125	»
Dreifaches Orangeblüthenwasser	125	»

Diese Mengen, gehörig behandelt, geben 4 Pfund Syrup und jedes Pfund desselben enthält die gelatinösen Bestandtheile von 4 Unzen Hirschhorn.

Tabletten von Hirschhorngelatina.

Gelatina - Saccharolat	500	Grm.
Zuckerpulver	1500	»
Mucilago aus 8 Grm. Traganth mit Orangeblüthenwasser	200	»

Man bereite daraus Tabletten von 16 Gran. Jede Unze derselben enthält die Gelatina von 4 Drachmen Hirschhorn.

Pasta von Hirschhorngelatina.

Saccharolat von Hirschhorngelatina . . .	1000	Grm.
Arabisches Gummi	1000	»
Zuckersyrup von 30°	750	»
Wasser	2250	»
Orangeblüthenwasser	250	»

Man löst das vorher abgewaschene Gummi in 1500 Grm. kaltem, die Saccharole in 750 Grm. warmem Wasser auf, setzt den vereinten Auflösungen den Zuckersyrup zu und raucht bei gelinder Wärme im Wasserbade bis zur Consistenz einer weichen Pasta ab; jetzt setzt man das Orangeblüthenwasser zu, raucht weiter ab, um das Austrocknen im Trockenofen zu beseitigen, bringt den Rückstand auf eine schwach geölte Marmorplatte oder in Formen von Weiſsblech und kann den Teig nach dem Erkalten in viereckige Stückchen zerschneiden.

Saccharolat von isländischem Moose.

8 Pfund ausgesuchtes isländisches Moos, woraus der bittere Bestandtheil abgeschieden ist, wird dreimal mit vielem Wasser ausgekocht und die Colatur unter stetem Umrühren bis zu 8 Pfund abgeraucht. Nach Zusatz von 24 Pfund Zuckersyrup von 30° und einer Auflösung von 8 Unzen Hausenblase in 32 Unzen Wasser wird das Abrauchen im Wasserbade unter Umrühren bis zur brüchigen Consistenz fortgesetzt, darauf die Masse vom Feuer genommen und, nach dem Erkalten so viel als möglich zertheilt, im Trockenofen ausgetrocknet, und in gepulverten Zustande gegen Einwirkung der Luft aufbewahrt *).

*) Schon seit 10 Jahren haben wir wesentlich auf dieselbe Weise eine vorzügliche trockne Moosgallerte bereitet. Durch Behandeln des isländischen Mooses mit sehr verdünnter Auflösung von kohlensaurem Kali, Auswaschen des Mooses und Auskochen und Eintrocknen der Gallerte mit einem bestimmten

Dieses Product beträgt beinah das doppelte Gewicht von dem angewandten Moose, so daſs in einem Pfunde des Saccharols die Gelatina von 8 Unzen Moos sich befindet.

Isländisch-Moos-Gelée.

Isländischmoos-Saccharolat	} $\overline{\text{aa}}$ 64 Grm.
Kochendes Wasser . .	

Man kann dieses Gelée durch etwas Elaeosaccharum oder Spiritus von Citronen würzen.

Isländisch-Moos-Syrup.

Isländisch-Moos-Saccharolat	250	Grm.
Zuckersyrup	1500	»
Wasser	250	»

Eine Unze dieses Syrups repräsentirt eine halbe Drachme Moos.

Tabletten von isländischem Moose.

Isländisch-Moos-Saccharolat	250	Grm.
Zucker-Pulver	1750	»
Schwacher Traganthschleim mit Rosenwasser g. s. ungefähr	200	»

Man mache daraus Tabletten von 16 Gran, wovon jede die Gelatina von 1 Gran isländischem Moose enthält.

Pasta von isländischem Moose.

Saccharolat von isländischem Moose . . .	500	Grm.
Arabisches Gummi, ausgesuchtes	1000	»
Zuckersyrup von 30°	1500	»
Wasser	2000	»

Das Gummi wird in 1500 Grm. Wasser und das Saccharolat in 500 Grm. Wasser aufgelöst, und die Lösungen mit

---

Quantum Zucker. Die trockne Masse wird gepulvert und giebt ein vortreffliches Präparat. d. Red.

dem Syrup vereint, werden im Wasserbade bis zur Consistenz einer weichen Pasta abgeraucht und im Trockenofen gehörig ausgetrocknet.

Saccharolat von Helminthochorton.

Helmintbocborton, von den erdigen Theilen gereinigt	4000 Grm.
Zuckersyrup	12000 »
Hausenblase	250 »
Wasser	32000 »

Das Moos wird zweimal, jedesmal eine balbe Stunde ausgekocht, ausgepreſst und die kochend heiſse filtrirte Flüssigkeit über freiem Feuer bis zu ¼ unter stetem Umrühren abgeraucht, und nach Zusatz des Syrups im Wasserbade bis zur Honigconsistenz eingedickt; der Masse setzt man nun die zuvor in der passenden Menge Wasser gelöste und filtrirte Hausenblase zu, raucbt bis zur Trockne ab und pulvert.

Obige Mengen geben 16 Pfund Saccbarolat.

Gelée von Helminthochorton.

Acchar. von Helminthochorton	à 64 Grm.
Guter, weiſser Wein . . .	

Merkwürdiger Weise bält sich dieses ebenso wie die obigen bereitete Gelée besser, als die nacb den gewöbnlichen Metboden bereiteten.

Syrup von Helminthochorton.

Saccbarolat von Helminthochorton	500 Grm.
Zuckersyrup	1250 »
Weiſser Wein	500 »
Cochenille, gepulverte . . .	2 »
Alaun	1 »

Man läſst den Wein auf den gestoſsenen Alaun und auf die Cochenille einige Stunden bei gelinder Wärme wirken,

löst n der filtrirten weinigten Tinctur das Saccharolat auf, setzt den Syrup zu, kocht einmal auf und colirt *).

Dieser Syrup nach den von *Boullay* angegebenen Verhältnissen bereitet, enthält im Pfunde die auflöslichen Theile von 2 Unzen Moos; seine Eigenschaften sind mit denen nach der Vorschrift unsers geehrten Collegen bereiteten identisch.

Tabletten von Helminthochorton.

Sacharolat von Helminthochorton	500	Grm.
Zucker, gepulverter	1500	»
Wasser	150	»
Eyweiſs	75	»
Traganth	8	»

Man mache daraus Tabletten von 16 Gran, die schnell getrocknet und in wohl verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt werden müssen.

Ohne Zusatz von Eyweiſs würde die Masse nur wenig Zusammenhang in ihren Theilen haben.

Pasta von Helminthochorton.

Saccharolat von Helminthochorton . . .	500	Grm.
Arabisches Gummi, ausgesuchtes	1000	»
Zuckersyrup	1500	»
Wasser	2000	»
Pfeffermünzöl mit einer Drachme Zucker abgerieben . , ...	8	Trpfn.

Man verfahre wie bei der Bereitung der Pasta von isländischem Moose.

Dies Medicament muſs ebenso wie das vorhergehende gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden, wegen der zerflieſslichen salzigen Theile, welche die verschiedenen

*) Die Cochenille und den Alaun halten wir für ganz unnöthig, um nicht zu sagen unzweckmäſsig.

Thalassiophyten enthalten, die das vegetabilisch-thierische Product, welches wir im Handel unter dem uneigentlichen Namen Corsikanisches Moos finden, bildete.

Die verschiedenen Arzneymittel, welche Saccharolat von Helminthochorton enthalten, haben nichts Unangenehmes, was um so willkommner seyn muſs, weil sie fast ausschlieſslich bei Kindern angewandt werden.

Man sieht leicht, daſs der Nutzen der Saccharolate, welche die Basis zu den verschiedenen angegebenen Zusammensetzungen bilden, sich nicht auf diese Anwendungen allein beschränkt, sondern sie können noch zu einer Menge anderer Vorschriften nützlich verwandt werden.

Eau anticholerique de Duboc,

rue de la Roquette Nr. 56 à Paris.

Duboc, der Inhaber einer Töpferei in Paris, gebrauchte dieses, angeblich aus verschiedenen Pflanzensäften bereitete Wasser früher mit gröſstem Erfolge gegen die Bleikolik, und versuchte es dann auch gegen die Cholera. Niemand, der dieses Wasser als Präservativ brauchte, wurde, wie Duboc behauptet, von der Cholera befallen; alle Cholerakranke (mehr als 4500), welche zu diesem Mittel ihre Zuflucht nahmen, wurden gerettet! Sollte diesen Behauptungen Dubocs nicht bloſs Marktschreierei, sondern auch einige gute Wirkung des Mittels zu Grunde liegen, so hat es für den Arzt einiges Interesse zu erfahren, daſs diese *Eau anticholerique* (von welcher ½ Schoppen 3½ Franc kostet) ein Gemisch aus Wasser, ein wenig Brandtwein und ½ Procent Vitriolöl ist. L. Gmelin.

Unguentum Matris.

Apotheker Vandamme zu Hazebrouck giebt dazu folgende Vorschrift.

Bleiglätte	16
Oel . .	32

werden in einem kupfernen Kessel über lebhaftem Feuer, unter Umrühren mit einem hölzernen Spatel so lange gekocht, bis die Flüssigkeit sehr schwarz geworden ist und einen weiſsen dicken Rauch ausstöſst, der von der Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenwasserstoff (? d. R.) herrührt.

Hierauf setzt man hinzu:

Schweinefett . . .	32
Talg	16
gelbes Wachs . .	20
schwarzes Pech .	8

Bei guter Regierung des Feuers ist das Kochen in 40 Minuten zu beenden. (Auszug aus dem Journ. de Chim. med. VIII. 155.)

Anwendung des Brechweinsteins bei Diabetes.

Herr Dr. v. Hildebrandt erzählt im 2ten Theile seiner Annales scholae clinicae medicae Ticinensis. Paviae 1830. p. 53, daſs er bei der Harnruhr den Brechweinstein in kleinen, bloſs Uebelkeit erregenden Dosen mit Erfolg angewendet habe. Herr Dr. Michaelis in Berlin hat nun dieses

Verfahren bei einem Patienten, der an Diabetes litt, angewandt. Nach einem Vomitiv aus Tart. emet. erbrach der Kranke viel Schleim und Galle; er bekam dann 8 Tage lang Brechweinstein in kleinen Dosen, wodurch sich Durst und Harnsecretion verminderten und die Transpiration sich vermehrte. Jetzt wurde das Brechmittel wiederholt und dann der Gebrauch des Tart. emet. in kleinen Dosen fortgesetzt, und zwar unausgesetzt 32 Wochen lang. Allmälig verloren sich alle Erscheinungen des Diabetes. Die Entstehung dieser Krankheit schreibt Herr Dr. Michaelis einer theils vermehrten, theils alienirten Gallensecretion zu. (Journ. f. Chir. und Augenheilk. von v. Gräfe u. v. Walther XVIII. 512.)

Liquor Kali caustici, gegen Geschwüre.

Professor Elliotson am Thomashospitale in London empfiehlt den innern Gebrauch des verdünnten liq. kali caustici gegen Geschwüre, Furunkeln, Ausschläge, die als Ueberbleibsel alter Dyscrasien jedem Heilverfahren trotzten. Man kann nach Umständen Sarsaparilla oder bittere Mandeln damit verbinden. (Lond. med. Gaz. March 183.)

Vergiftung durch Salpeteräther.

Die Magd eines Droguisten, welche sich am Abend gesund niedergelegt hatte, wurde am andern Morgen todt im Bette gefunden. Ihr Gesicht war nicht verändert; es schien als läge sie im tiefen Schlaf. Der Magen zeigte deutliche Spuren von Entzündung. Die Aerzte, welche sie besichtigt hatten, erklärten den Tod durch eine Vergiftung, herbeigeführt durch die Dämpfe, welche aus einer zerbrochenen Flasche ausströmten, die 11 Liter Salpeteräther zuvor enthalten hatte.

Ein junger Mensch, welcher dem Dunst von Schwefeläther ausgesetzt war, fiel in einen Zustand von Insensibilität und Apoplexie, welches einige Stunden dauerte. Er würde ohnfehlbar umgekommen seyn, wenn man ihn nicht an die freie Luft gebracht und schicklich behandelt hätte.

Christison erzählt von einem jungen Menschen, welcher einige Zeit Aetherdunst eingeathmet hatte, und darauf in eine Lethargie verfiel, die 36 Stunden dauerte.

Hiernach läſst sich schlieſsen, daſs die Einathmung groſser Mengen Dämpfe von Aether und Salpeteräther giftig wirken. (The Edinb. med. and surg. Journ. Journ. de Chim. med. VIII. 2531.

Verbesserungen.

Im Bd. 4. S. 34 Z. 13 von oben setze nach enthaltenen „Gummi".

Im Bd. 5.

Seite	147	Zeile	18 v. o.	statt	Verpfuffung	lies	Verpuffung.
—	218	—	11 v. u.	—	interiora	—	inferiora.
—	220	—	16 v. o.	—	Haag	—	Harz.
—	—	—	11 —	—	geringelten	—	gewimperten.
—	287	—	6 —	—	wenig	—	reines.
—	—	—	13 v. u.	—	genug	—	gewiſs.
—	288	—	2 v. o.	—	2 N + 30	—	2 N + 3O.

LITERARISCHE ANZEIGEN.

Bei dem Unterzeichneten wird erscheinen:

Pharmacopoea Badensis,

cum

additamentis pharmacopoeam universalem complectentibus.

Auctore Ph. Lor. Geiger.

Lexiconformat. Patent-Velin-Papier.

Der Verfasser wurde von der Groſsherzoglichen Sanitäts-Commission zur Bearbeitung einer neuen Pharmacopöe für das Groſsherzogthum Baden aufgefordert. Sein hierauf vorgelegter Plan des Werkes wurde von der Regierung genehmigt. Nach diesem Plane enthält das Werk alle in sämmtlichen Pharmacopöen aufgenommene Droguen und zusammengesetzte Arzneimittel, von welchen

1) eine zeitgemäſse Auswahl, als gesetzlich eingeführt, mit groſsem Druck ausgezeichnet wurde.
2) Die übrigen weniger gebräuchlichen oder solche Arzneimittel, welche zum Theil nur geschichtlichen Werth haben, laufen gleichzeitig als Corollarien mit fort, so daſs die alphabetische Ordnung nicht unterbrochen ist.

Es ist also diese Pharmacopöe einzig in ihrer Art und die vollständigste, welche je erschienen ist. Sie hilft einem allgemein gefühlten Bedürfniſs ab, und zerstreut viele Verwirrung und Unsicherheit, indem sie die verschiedenen Pharmacopöen vergleicht. — Mit Recht erhält sie darum auch den Titel einer

Pharmacopoea universalis,

welche durch ihre eigenthümliche Anlage noch das vor ähnlichen Werken voraus hat, daſs sie zugleich eine Kritik der Arzneimittel giebt.

Trotz der groſsen Vollständigkeit des Werks wurde durch die gewählte Einrichtung des Drucks und Formats so viel Raum gewonnen, daſs das Ganze (der Deutlichkeit und Schönheit des Drucks unbeschadet) nur ungefähr 40 Bogen stark wird.

Der Druck ist schon weit vorgeschritten, und wird so schnell gefördert, als es die Schwierigkeit desselben nur immer erlaubt. In kurzer Zeit wird der Verleger dem Publicum einen gröſseren Prospectus vorlegen, und diesem zugleich eine Probe der höchst eleganten Druck-Einrichtung beifügen.

Heidelberg, den 1. August 1832.

C. F. Winter,
Universitäts-Buchhändler.

Seit Kurzem erscheint bei dem Verleger dieser Zeitschrift:

Handbuch der Pharmacie

zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte für Aerzte, Apotheker und Droguisten.

Von

Philipp Lorenz Geiger,

Doctor der Philosophie und Medicin, Professor der Pharmacie etc.

Erster Band, welcher die praktische Pharmacie und deren Hülfswissenschaften enthält.

Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit einer Kupfertafel.

Mit Groſsherzogl. Badischen und Königl. Würtembergischen Privilegien gegen Nachdruck und Nachdruck-Verkauf.

gr. 8. 1833. Rthlr. 4. 8 gr. oder fl. 7. 36 kr. Rhein.

Das Publicum hat entschieden zwischen dem mangelhaften, unrechtmäſsigen Nachdruck der 2ten Auflage und der im Jahr 1830 erschienenen 3ten Originalausgabe. Der Beifall, den das Buch gefunden, hat sogar nach dem kurzen Zeitraum von kaum zwei Jahren diese neue 4te Auflage nöthig gemacht. Der Verfasser hat auch dieser neuen Bearbeitung die gröſste Sorgfalt gewidmet, so daſs kaum eine Seite ohne Nachbesserung und Zusätze geblieben ist, und auſserdem ist in Anordnung des Einzelnen manche angemessene Veränderung getroffen worden. —

Die Erscheinung der 4ten Auflage wurde etwas verzögert, weil der Verfasser durch die Bearbeitung der *Pharmacopoea universalis*, welche im Druck schon beträchtlich vorgeschritten ist, und worüber demnächst ein ausführlicher Prospectus ausgegeben werden wird, zu sehr in Anspruch genommen ist. Mögen die zahlreichen Besteller die starke Vermehrung des Werks als einigen Ersatz für die Zögerung betrachten. Um es indessen schneller in ihre Hände zu bringen, hat sich der Verleger entschlossen, dasselbe in 3 Lieferungen auszugeben, wovon die erste (23 Bogen) und die zweite (18 Bogen) nun fertig sind, die dritte folgt so schnell, daſs dieser erste Band im Sommer dieses Jahrs wieder vollständig zu haben seyn wird.

(Vom zweiten Bande [die pharmaceutische Mineralogie, Botanik und Zoologie enthaltend] sind fortwährend Exemplare durch alle gute Buchhandlungen zu beziehen.

Der Ladenpreis desselben ist fl. 16. 18. kr. oder Rthlr. 9. 4 ggr.)

Heidelberg, im April 1833.

C. F. Winter,
Universitäts-Buchhändler.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

VI. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.
Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die gegenseitige Einwirkung der Phosphorsäure und des Alkohols.

von

Pelouze.

Die merkwürdigen Erscheinungen, welche die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol begleiten und die zahlreichen aus dieser Einwirkung hervorgehenden Produkte sind Gegenstände so gründlicher Forschungen gewesen, daſs man jetzt diese Classe von Erscheinungen mit allem dem vergleichen kann, was die unorganische Chemie nur reines und bestimmtes darbietet. Jedoch wandten die verschiedenen Chemiker, welche sich mit dem Aether beschäftigten, zu ihren Versuchen fast nur ausschlieſslich die Schwefelsäure an. Für die allgemeine Geschichte der Aetherbildung war es von Wichtigkeit, nicht hierbei stehen zu bleiben, sondern sorgfältig zu untersuchen, wie weit sich die andern Mineralsäuren in ihrer Wirkung auf den Alkohol mit der Schwefelsäure analog verhalten.

Es giebt 4 Säuren dieser Classe, welche mit dem Alkohol Aether bilden können: die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Fluor-Borsäure. Die ersten Versuche, den

Alkohol durch Phosphorsäure in Aether zu verwandeln, wurden von Scheele, Lavoisier und den Akademikern von Dijon angestellt; allein ohne Erfolg. Einige Jahre später machte Bondet jun., Apotheker in Paris, in dem 40sten Bande der Annales de Chimie eine Abhandlung bekannt, in welcher er eine wirkliche Reaktion zwischen dieser Säure und dem Alkohol und die Wahrnehmung aller die Aetherbildung begleitenden Erscheinungen ankündigte; allein, wahrscheinlich durch die groſse Menge Alkohol, welche das erhaltene Produkt enthielt, verhindert, die wahre Natur desselben zu erkennen, schrieb er ihm nicht die Kennzeichen eines wirklichen Aethers zu.

Endlich erschien im Laufe des Jahres 1807 eine sehr merkwürdige Dissertation über die Aetherarten von Boulay dem Vater. Dieser Chemiker bewies unwiderleglich, daſs Phosphorsäure und Arseniksäure den Alkohol in Aether verwandeln können, welcher alle Eigenschaften mit dem durch Schwefelsäure erhaltenen gemein habe.

Fourcroy und Vauquelin wurden von der Academie des sciences beauftragt, die Arbeit des Hr. Boulay zu untersuchen; sie bestätigten dessen Resultate und bewunderten wie er, eine vollkommene Identität unter diesen beiden Körpern.

Nach der Bekanntmachung der merkwürdigen Beobachtungen Dabit's hinsichtlich einer neuen Säure und neuer bei der Aetherbildung entstehender Salze, ward die Aufmerksamkeit der Chemiker auf das lebhafteste von dieser neuen Reihe Erscheinungen in Anspruch genommen. Hr. Lassaigne wollte sich versichern, ob die Phosphor- und Arseniksäure vielleicht einige mit der Schwefelweinsäure und deren Salzen analoge Verbindungen gäben und lieſs zu dem Ende Phosphorsäure auf Alkohol einwirken, sättigte die Flüssigkeit mit Kalk, dampfte ab und erhielt ein Salz, welches beim Er-

hitzen Waſser, süſses Weinöl, nach Essigäther riechendes Gas, Kohle und phosphorsauren Kalk gab. Dasselbe Salz gab ihm bei der Zersetzung durch vereinigte Einwirkung von Salpetersäure und Wärme einen weiſsen, in Wasser unlöslichen, alle Eigenschaften des phosphorsauren Kalks besitzenden Rückstand.

Dieser Chemiker trieb seine Untersuchungen nicht weiter, welche übrigens hinreichten, um wie er es that, die Wirkung der Phosphorsäure auf den Alkohol derjenigen der Schwefelsäure an die Seite zu stellen. Auſserdem waren damals die merkwürdigen Arbeiten von Hennel und Serullas, wie die gleich wichtigen von Dumas und Boulay, Sohn, noch nicht bekannt; und gewiſs konnte Hr. Lassaigne auch nicht hoffen, mit einem Körper, welcher so schwach ätherbildend auf den Alkohol wirkt, einiges Licht über die damals so dunkle Geschichte der Aetherbildung zu verbreiten.

So weit war man gekommen, als ich die Arbeit unternahm, welche ich der Akademie vorzulegen die Ehre habe.

Ich wiederholte zuerst die Versuche Boulay's und erhielt wie er ansehnliche Mengen Aether durch Einwirkung der Phosphorsäure und der Arseniksäure auf Alkohol. Hierauf versicherte ich mich, daſs ein Gemisch von concentrirter Phosphorsäure und Alkohol mit einem Ueberschuſs Barytwassers geschüttelt, reichlich durch Schwefelsäure niedergeschlagen wurde.

Bei aufmerksamerem Studium dieser Wirkung war ich so glücklich, eine neue Säure und neue Salze im isolirten Zustande zu erhalten, welche ich Phosphorweinsäure und phosphorweinsaure Salze nennen werde, um mich nach der allgemein für die Schwefelweinsäure und deren Salze angenommenen Nomenklatur zu richten.

Die Einwirkung der Phosphorsäure auf den Alkohol variirt mit der Concentration dieser beiden Körper, dem Men-

gen-Verhältniſs derselben und der Temperatur, welcher man das Gemisch aussetzt.

Besitzt die Phosphorsäure ein spec. Gewicht von 1, 2, oder darunter, so verändert sie den Alkohol nicht, so stark letzterer auch seyn mag; ist hingegen die Säure sehr concentrirt, von dicker Syrupconsistenz, und erwärmt man sie in diesem Zustande mit $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Alkohol, so stellt sich lebhaftes Aufbrausen ein, es erzeugt sich eine groſse Menge ölbildendes Gas, süſses Weinöl; die Flüssigkeit bräunt sich stark und setzt Kohle in Gestalt leichter schwarzer Flocken ab.

Mischt man Phosphorsäure und Alkohol, beide concentrirt ungefähr zu gleichen Gewichtstheilen zusammen, so steigt ein in die Mischung getauchtes Thermometer bald bis auf 80°; läſst man die Flüssigkeit gelinde sieden, so verbreitet sie einen sehr angenehmen Aethergeruch, bleibt vollkommen ungefärbt, und liefert beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt eine nicht unbedeutende Menge phosphorweinsauren Baryt.

Es findet demnach, wie man schon sehen kann, zwischen der Phosphorsäure und Schwefelsäure in Berührung mit Alkohol eine groſse Aehnlichkeit der Wirkungen statt; denn beide bilden Aether, je nach dem Grade ihrer Concentration, und in allen Fällen ist die Entstehung des Aethers noch innig mit der einer besondern Säure verknüpft. Ich werde auf diesen letzten Punkt am Ende dieser Abhandlung zurückkommen und sogleich zur Bereitung und den Eigenschaften der Phosphorweinsäure und der phosphorweinsauren Salze übergehen.

Man macht ein Gemisch von 100 Grm. Alkohol von 95 Centesimal-Graden und 100 Grm. Phosphorsäure von sehr dicker Syrupconsistenz, erhält dasselbe einige Minuten in einer Temperatur von 60 — 80°, verdünnt nach 24 Stunden

mit dem 7 — 8fachen Volum. des Gemisches Wasser und sättigt mit so fein als möglich mit Wasser angeriebenem kohlensaurem Baryt; man erhitzt nun die Flüssigkeit zum Sieden, um einen Ueberschuſs von Alkohol zu verjagen, läſst ungefähr bis zu 70° erkalten und filtrirt. Beim Erkalten setzt sich der phosphorweinsaure Baryt, gewöhnlich in Gestalt sehr schöner weiſser sechseckiger Blättchen, ab. Aus diesem Salze kann man nun leicht alle andern phosphorweinsauren Salze und die Phosphorweinsäure darstellen.

Die Eigenschaften des Barytsalzes sind folgende:
Es ist weiſs, ohne Geruch, von unangenehmem bittern salzigen Geschmack, wie der aller löslichen Barytsalze. Es verwittert an der Luft; allein nur sehr langsam. In Alkohol und Aether ist es unlöslich und wird von denselben aus seiner wässrigen Lösung niedergeschlagen.

Seine Löslichkeit in Wasser ist in der Art merkwürdig, daſs sie nicht wie die fast aller andern Körper mit der Temperatur zunimmt. Ihr Maximum ist bei 40°. Darüber und darunter scheidet sich ein Theil des Salzes aus;

100 Thl.	Wasser	lösen	bei	0°	3,40	Theile
—	—	—	—	5°	3,30	—
—	—	—	—	20°	6,72	—
—	—	—	—	40°	9,36	—
—	—	—	—	50°	7,96	—
—	—	—	—	55°	8,87	—
—	—	—	—	60°	8,08	—
—	—	—	—	80°	4,49	—
—	—	—	—	100°	2,80	—

Das Salz, welches sich bei 100° aus der wässrigen Lösung niederschlägt, ist nicht wasserleer, sondern enthält dieselbe Quantität Wasser, wie das bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte.

Der phosphorweinsaure Baryt krystallisirt in verschiedenen

Formen, welche alle von einem sehr kurzen Prisma mit schiefwinklicher Grundfläche abstammen. Ich beobachtete die folgenden:

1) die primitive Gestalt fig. 1.

2) dieselbe mit vielem Zuwachs fig. 2.

3) sechseckige Blättchen von der Form der fig. 3, 4, 5, 6. Die Winkel konnten nicht gemessen werden, weil die krystallinischen Blättchen zu dünn sind und deren Seitenflächen nicht genug Licht reflektiren.

In der Hitze verliert der phosphorweinsaure Baryt sein Krystallwasser, welches 30 pr. Ct. seines Gewichts beträgt, und nimmt Perlmutterglanz an. Seine Zersetzung fängt erst wenig unter der dunklen Rothglühhitze an und er giebt alsdann Wasser, Kohlenwasserstoffgas, kaum bemerkbare Spuren Alkohol und Aether und einen aus neutralem phosphorsaurem Baryt und sehr fein vertheilter Kohle bestehenden Rückstand. Man bemerkt keine Spur von süſsem Weinöl oder Phosphorwasserstoff.

Wäre der phosphorweinsaure Baryt ein neutrales Salz wie der schwefelweinsaure, so würde er bei der Verbrennung entweder Phosphor, oder Phosphorwasserstoff geben, weil alsdann eine Reaktion zwischen den Elementen des Alkohols und dem Säureüberschuſs des zu saurem phosphorsauren Baryts gewordenen Salzes stattfinden würde; allein dem ist nicht also wegen der basischen Natur des Salzes, welches genau nur so viel Baryt enthält; als nöthig ist, um mit der ganzen Menge Phosphorsäure ein neutrales Salz zu bilden. Wasser zieht aus dem schwarzen Rückstand keine auflösliche Materie aus, dasselbe verändert nicht die Reaktionspapiere und man bemerkt keine Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas, wodurch die Abwesenheit des Phosphorbaryums in dem Rückstande bestätigt wird.

Salpetersäure, kalt mit dem phosphorweinsauren Baryt

Digitized by Google

in Berührung gebracht, macht denselben opalisirend. Es bildet sich Phosphorweinsäure und salpetersaurer Baryt, den man leicht durch Alkohol abscheiden kann, in welchem dieses Salz unlöslich ist.

Dasselbe phosphorweinsaure Salz giebt, getrocknet und mit kohlensaurem Baryt erhitzt, keinen Alkohol, wie dieſs nach Hr. Wöhler und Liebig bei dem schwefelweinsauren Baryt der Fall ist. Erst wenig vor der dunklen Rothglühhitze wird das Gemisch zersetzt und geschwärzt, ohne daſs die Gegenwart des kohlensauren Baryts irgend einen Einfluſs auf den Verlauf der Sache zeigte.

Die folgenden Salze: Mangan-Chlorür, Eisen-Chlorür und Chlorid, Nickel, Platin, Kupfer- und Gold-Chlorüre werden nicht aus ihrer wässrigen Lösung durch den phosphorweinsauren Baryt gefällt; wohl aber giebt derselbe mehr oder minder reichliche Niederschläge mit den Zinnsalzen im Minimo, den Quecksilbersalzen, den Silber-, Blei- und Kalksalzen. Alle so durch doppelte Zersetzung erhaltenen phosphorweinsauren Salze lösen sich in schwachen Säuren.

Die löslichen Salze, wie das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magnesiasalz erhält man leicht durch Zerlegung des phosphorweinsauren Baryts mit einem schwefelsauren Salze dieser Basen.

Das phosphorweinsaure Kali krystallisirt sehr schwierig und zu verworren, als daſs es mir möglich gewesen wäre, dessen Form zu bestimmen. Es ist sehr zerflieſslich und schmelzbar in seinem Krystallwasser. Ebenso verhält sich das Natronsalz.

Das Kalksalz enthält 4 Atome Krystallwasser. Es ist sehr wenig löslich und schlägt sich in Gestalt kleiner, äuſserst glänzender, glimmerartiger Blättchen nieder, wenn man phosphorweinsauren Baryt in eine Lösung von salpeter-

saurem oder salzsaurem Kalk gieſst. In mit Essig oder Phosphorweinsäure gesäuertem Wasser löſst es sich leicht auf.

Der phosphorweinsaure Strontian krystallisirt schwierig und ist wie das Barytsalz in heissem Wasser viel weniger löslich als in lauwarmem. Er enthält Krystallwasser, dessen Quantität aber nicht bestimmt ward. Alkohol schlägt ihn aus seiner wäſsrigen Lösung nieder.

Phosphorweinsaures Silber gleicht im äuſseren Ansehen und seiner geringen Löslichkeit dem Kalksalz und wird durch doppelte Zerlegung mit salpetersaurem Silber und phosphorweinsaurem Baryt leicht dargestellt. Es enthält Krystallwasser.

Das Bleisalz ist unter allen am schwerlöslichsten und schlägt sich im wasserfreien Zustande nieder.

Von allen diesen Salzen analysirte ich nur zwei: das Baryt- und Bleisalz.

I. 5,908 krystallisirten phosphorweinsauren Baryts hinterlieſsen beim Trocknen bei 120° 4,126;

II. 1,775 verloren 0,550 Wasser.
Das Mittel aus beiden giebt:

30,575 Wasser,
69,425 trocknes Salz.

100,000

5,000 trocknen Salzes gaben bei der Zersetzung mit Salpetersäure und Rothglühen im Platintiegel 4,140 phosphorsauren Baryt.

5,000 in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure niedergeschlagen, gaben 4,380 schwefelsauren Baryt.

Die Zahlen 4,140 und 4,380 verhalten sich zu einander bis zur letzten Decimalstelle wie das Gewicht eines Atoms neutralen phosphorsauren Baryts zu dem zweier Atome schwefelsauren Salzes derselben Base; es folgt daraus, daſs in dem phosphorweinsauren Baryt die Phosphorsäure und der Baryt

sich genau in dem zu neutralem phosphorsauren Salze nöthigen Verhältnisse befinden.

Die Analyse der organischen Materie des Salzes ward in dem vortrefflichen Apparate des Hrn. Prof. **Liebig** gemacht. Sie ist unendlich leichter ausführbar, als die des schwefelweinsauren Baryts, welcher sich schlecht mit dem Kupferoxyd mischen läſst, einen Teig damit bildet und immer, was man auch nur damit anstellt, schwefelige Säure giebt.

Ich wiederholte diese Analyse sehr oft und erhielt immer genügende Resultate.

I.	1,956	Salz gaben	0,639	Kohlensäure	à	0,390	Wasser
II.	3,000	—	—	1,002	—	—	» 0,719	—
III.	3,244	—	—	1,085	—	—	» 0,673	—

Das Mittel daraus ist 9,166 Kohlenstoff und 2,266 Wasserstoff für 100 Theile des Salzes, welches demnach wie folgt zusammengesetzt ist:

82,800	neutraler phosphorsaurer Baryt
9,166	Kohlenstoff
2,266	Wasserstoff
5,768	Sauerstoff
100,000	

Diese Zahlen geben in Atomen:

2 BaO
Ph^2O^5
$H^{12},35$
$C^4,06$
$O^1,95$

und nähern sich so sehr man es wünschen kann der Formel $2\,BaO + Ph^2O^5 + 12\,H + 4\,C + 2\,O$. Da $(H^4C^4 + H^2O)$ ein Atom Alkohol ausdrücken, kann man den phosphorweinsauren Baryt als ein anderthalb-basisches Salz ansehen, in welchem ein At. Phosphorsäure mit 2 At. Baryt

und 2 At. Alkohol gesättigt sind. Nach den beiden obenangeführten Versuchen enthält es 12 Atome Krystallwasser.

Der phosphorweinsaure Baryt hat demnach folgende Formel im trocknen Zustande:

$$2\ Ba\,O + 2\ (H^4C^2 + H^2O) + Ph^2O^5,$$

im wasserhaltigen Zustande:

$$2\ Ba\,O + 2\ (H^4C^2 + H^2O) + Ph^2O^5 + 12\ H^2O$$

Die Analyse des phosphorweinsauren Blei's ward nach denselben Methoden ausgeführt:

	5 Grm.	gaben	4,314 neutrales phosphorsaures Blei		
I	4 Gr.	—	1,135 Kohlensäure	und 0,655	Wasser
II.	4 Gr.	—	1,118 —	— 0,648	—

Diese Versuche geben folgende Zusammensetzung:

2 At. Bleioxyd
2 — Alkohol
1 — Phosphorsäure.

Seine Formel ist:

$$2\ Pl\,O + 2\ (H^4C^2 + H^2O) + Ph^2O^5$$

Die phosphorweinsauren Salze sind also Doppelsalze, in welchen 2 Atome unorganischer Base und 2 Atome Alkohol mit einem Atom Phosphorsäure vereinigt sind. Da 2 Atome Alkohol gleich einem Atom unorganischen Oxydes sind, so muſs die Phosphorsäure das Doppelte davon, d. h. 4 Atome haben, um ein neutrales Salz zu bilden: woraus folgt, daſs, wenn man den Alkohol in den phosphorweinsauren Salzen als Base und eine elektropositive Rolle spielend annimmt, diese Salze als anderthalb-basische und die darin enthaltene Säure als ein doppelt-phosphorsaurer Alkohol betrachtet werden müssen. Die Formel dieser Säure wäre: $2\ (H^4C^2 + H^2O) + Ph^2O^5$. Man erhält dieselbe auf ähnliche Weise, wie die Schwefelweinsäure.

Man löst phosphorweinsauren Baryt in Wasser, gieſst so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis kein Niederschlag

mehr entsteht, filtrirt, dampft anfangs über freiem Feuer und zuletzt im luftleeren Raum neben Schwefelsäure ab. Man erhält eine Flüssigkeit, die, wenn sie einmal dicke Oelconsistenz erlangt hat, sich nicht mehr weiter concentriren läſst, sich jedoch im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, wie dies die Schwefelweinsäure thut.

Man kann sich diese Säure gleichfalls durch Zerlegung des phosphorweinsauren Bleis mit Schwefelwasserstoff verschaffen.

Sie besitzt einen beiſsenden, sehr sauren Geschmack, keinen Geruch, keine Farbe, Oelconsistenz, röthet stark blaues Lackmuspapier, ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich, ist auch bei längere Zeit fortgesetztem Sieden beständig, wenn sie mit mehreren Volumtheilen Wassers verdünnt ist, zersetzt sich aber im Gegentheil bei derselben Temperatur, wenn sie sich im Maximo in Concentration befindet und giebt dabei anfangs ein Gemisch von Aether und Alkohol, später Kohlenwasserstoffgas, Spuren von süſsem Weinöl und endlich einen Rückstand von Phosphorsäure mit Kohle.

Es war mir nicht möglich, diese Säure in zu einer Analyse hinreichender Menge in festem Zustande zu erhalten. Sie bildet sich jedoch in sehr concentrirter Säure, aus welcher sie sich in Gestalt kleiner an der Sonne sehr glänzender Krystalle absetzt, die durch eine Kälte von — 22° nicht vermehrt werden.

Die Phosphorweinsäure coagulirt das Eiweis, gleichviel ob sie durch Einwirkung gewöhnlicher, oder vorher rothgeglühter Phosphorsäure auf Alkohol dargestellt ist. Ich bemerkte nicht den geringsten Unterschied, weder in den Eigenschaften noch in der Zusammensetzung, zwischen mittelst Phosphorsäure oder Para-Phosphorsäure dargestellter Phosphorweinsäure. Phosphorsäure, die ich aus vermeintlich pa-

Google

ra-phosphosweinsauren Salzen abgeschieden, gab mir beim Neutralisiren mit Kali und Versetzen mit salpetersaurem Silber stets einen gelben Niederschlag. Dies läſst mich glauben, daſs die Paraphosphorsäure keine Doppelsalze mit den unorganischen Basen und Alkohol bilden kann, und daſs sie bei der Verbindung mit letzterem ihren isomerischen Zustand verliert; jedoch ist diese Sache zu delikat, als daſs ich diese Meinung als den Ausdruck der Wahrheit zu betrachten wagte.

Mit Wasser verdünnte Phosphorweinsäure mit Zink oder Eisen kalt zusammengebracht veranlaſst eine reichliche Entwicklung von Wasserstoffgas und die Entstehung von phosphorweinsaurem Eisenoxydul oder Zinkoxyd. Sie treibt die Kohlensäure aus allen ihren Verbindungen und bildet mit den damit verbunden gewesenen Oxyden Salze, deren der gröſste Theil auflöslich ist.

Schwefelsäure und Barytwasser trüben ihre wäſsrige Lösung nicht.

Begierig zu erfahren, ob sich ebensoviel Phosphorweinsäure in der Kälte als in der Wärme bilde, und wieviel durch ein gegebenes Gewicht Phosphorsäure gebildet werde, stellte ich die folgenden Versuche an, zu welchen die Idee durch das Lesen der schönen Abhandlung Hennel's über den Schwefeläther erregt ward.

10 Grm. sehr concentrirter Phosphorsäure wurden in Wasser gelöſst, 10 andere in einem gleichen Gewicht Alkohol von 95 Centesimalgraden und die Mischung 24 Stunden in ein Eisbad gestellt; 10 Gr. derselben Säure wurden mit dem gleichen Gewicht desselben Alkohols einige Minuten gekocht.

Die erste	Flüssigkeit	gab	21,8	phosphorsauren Baryt
— 2te	—	—	15,0	— — —
— 3te	—	—	12,8	— — —

Diese Versuche beweisen, daſs sich bei der Einwirkung

auf Alkohol ungefähr 1/4 der angewandten Phosphorsäure in Phosphorweinsäure verwandelt und daſs diese Verwandlung, welche in der Kälte stattfindet, durch Sieden des Gemisches nicht merklich modificirt wird. Sie beweisen gleichfalls, daſs die Phosphorweinsäure viel schwieriger zu zersetzen ist, als die Schwefelweinsäure.

Diesem Umstand muſs man es auch zuschreiben, daſs sich bei der Wirkung der Phosphorsäure auf Alkohol nur so wenig Aether bildet und nicht, wie man glaubte, der Unwirksamkeit dieser Säure auf den Alkohol, weil selbst bei der Temperatur des schmelzenden Eises die Berührung dieser beiden Körper die Bildung einer groſsen Menge Phosphorweinsäure veranlaſst.

Einige der in dieser Abhandlung erzählten Thatsachen müssen wenn ich mich nicht irre, eine Modification der Aethertheorie, wie sie Hennel und Serullas aufgestellt haben, herbeiführen. Sie stehen gleichfalls, wenigstens in einigen Punkten in Widerspruch mit den sonst so sinnreichen Ansichten der HHrn. Dumas und Boulay Sohn, hinsichtlich der Rolle, welche das ölbildende Gas in den Zusammensetzungen spielt, in die es eingeht.

Nach den beiden letzten Chemikern muſs das Doppelt-Kohlenwasserstoffgas als mit wirklich alkalischen Eigenschaften begabt betrachtet, und seine Verbindungen müssen denen des Ammoniaks zur Seite gestellt werden, mit welchem es so zu sagen vollkommene Analogie hat. Sie sprechen sich darüber in ihrer Abhandlung (Annales de Chimie et de Physique tome 37. pag. 42) folgendermaſsen aus:

»Das Salz, welches wir durch Behandeln des Kleesäure-Aethers mit Ammoniak erhielten, enthält 2 Volumina Ammoniak und 2 Volumina Doppelt-Kohlenwasserstoffgas, welche nöthig wären, um neutrales kleesaures Ammoniak zu bilden.

In dem Chlorwasserstoff- und dem Jodwasserstoff-Aether

ist 1 Volum Säuregas durch 1 Volum Doppelt-Kohlenwasserstoffgas gesättigt, wie in dem neutralen salzsauren und iodwasserstoffsaurem Ammoniak die Säure und Base zu gleichen Volumtheilen verbunden sind. Die Sättigungskapacität ist hier dieselbe.

Ein Atom untersalpetrige Säure, Essigsäure, Benzoësäure und Kleesäure sättigt 4 Volumina Ammoniak: in den durch diese Säuren gebildeten Aetherarten sättigt ebenfalls 1 Atom Säure genau 4 Volum. Doppelt-Kohlenwasserstoffgas. Dieselbe Sättigungskapacität findet sich auch hier wieder.

Endlich ist in den schwefelweinsauren Salzen 1 Atom Schwefelsäure genau durch 4 Volum Doppelt-Kohlenwasserstoffgas gesättigt, wie sie es durch 4 Volum Ammoniak seyn würde.

Das Ammoniak und der Kohlenwasserstoff bilden bei ihrer Vereinigung mit Wasserstoffsäuren wasserleere Verbindungen und mit den Sauerstoffsäuren wasserhaltige Salze, oder wasserhaltige Aetherarten, d. h. Verbindungen von Doppelt-Kohlenwasserstoff mit Säure und Wasser, in welchen die Säure vollkommen gesättigt ist.«

Es konnte nicht fehlen, daſs eine so gründliche und auf so viele Thatsachen gestützte Erörterung die Ueberzeugung der Chemiker nach sich zog; denn noch nie war eine vollkommnere Analogie zwischen 2 Körpern nachgewiesen worden. Allein 4 Jahre nach der Bekanntmachung der Abhandlung der HHrn. Dumas und Boulay erschien eine Analyse des schwefelweinsauren Baryts von HHrn. Wöhler und Liebig, deren Resultat die Autoren jenes Salz nicht als ein Doppel-Sulphat von Baryt und Aether, sondern als ein Doppel-Sulphat von Baryt und Alkohol ansehen lieſs. Die Formel desselben ist $2 . SO^3 + BaO + 2 (H^4C^2 + H^2O)$, während sie, von der Schwefelweinsäure seyn müſste: $2 . SO^3 + 2 (H^4C^2 + H^2O)$ d. h. ein doppelt-schwefelsaurer Alkohol.

Jedoch erlaubte die auſserordentliche Leichtigkeit, womit sich die schwefelweinsauren Salze zersetzen und die Ungewiſsheit über deren Trockenheitszustand noch nicht, eine unwiderrufliche Meinung über die wahre Natur dieser Salze und die Rolle zu stützen, welche deren Säure bei der Aetherbildung spielt.

Die groſse Stabilität der phosphorweinsauren Salze und die hohe Temperatur, welche sie vertragen (sie erhalten sich noch vollkommen in einer Temperatur, wobei Holz, Stärke und Weinsteinsäure verbrennen), lassen nicht den geringsten Zweifel über deren Trockenheitszustand; da die Analyse stets den Kohlenwasserstoff und das Wasser in den zur Constitution des Alkohols nöthigen Verhältnissen giebt, und der phosphorweinsaure Baryt einer Temperatur von 200° im luftleeren Raum nichts von seinem Gewicht verliert und dann noch die Elemente des Alkohols giebt, so wird es auſserordentlich wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiſs, daſs der Alkohol ganz fertig gebildet in diesen Salzen enthalten ist.

Wenn dem also ist, so hört die zwischen dem Ammoniakgas und dem ölbildenden Gas stattfindende Analogie auf, so vollkommen zu seyn, als sie es anfangs schien, denn um sie beizubehalten, müſste man, was wenig wahrscheinlich ist, annehmen, daſs ein und dieselbe Base, das Doppelt-Kohlenwasserstoffgas die Säuren auf 3 verschiedene Arten sättigen könne: einmal im wasserfreien Zustande, wie in den Wasserstoffsäure-Aetherarten; das andre mal mit der zur Constitution des Schwefeläthers nöthigen Menge Wasser, wie in den vegetabilischen Aetherarten und endlich mit dem Doppelten dieses Wassers wie in den schwefelweinsauren und phosphorweinsauren Verbindungen. Jedenfalls wird die Beobachtung der HHrn. Dumas und Boulay, daſs 1 Atom Schwefelsäure und überhaupt 1 At. irgend einer Säure (ich nehme die Phosphor- und Arseniksäure aus, welche in ihrer Sätti-

Digitized by Google

gungsweise ein anderes Gesetz befolgen) genau durch 4 Volumina ölbildenden Gases und durch 4 Volum. Ammoniakgas neutralisirt wird, auf welche Beobachtung die angeführten Chemiker am meisten Werth legten, durchaus nicht durch die Analyse der phosphorweinsauren Salze geschwächt, sondern im Gegentheil bekräftigt.

Es reduzirt sich, wie es nun auch mit der wahren Natur der phosphorweinsauren Salze und endlich allem dem sey, was man darüber sagen kann, alles auf ein Wortspiel; nur das bleibt unbestreitbar, daſs ein phosphorweinsaures Salz aus einem Metall, Phosphor, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff in den zur Constitution eines neutralen phosphorsauren Salzes mit Alkohol nöthigen Verhältnissen besteht. Es folgt daraus natürlich, daſs die Theorie der Aetherbildung, wie sie heute angenommen wird, ohne eine beträchtliche Abänderung nicht länger mehr behauptet werden kann.

Nach dieser Theorie nimmt man bekanntlich an, durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol werde eine Verbindung dieses Körpers mit den Elementen des Aethers veranlaſst und beim Sieden verlasse der Aether die Säure, mit welcher er verbunden gewesen, werde frei und entweiche. Ist aber einerseits die Schwefelweinsäure ein doppelt-schwefelsaurer Alkohol, wie es die Analyse der HHrn. W ö h l e r und L i e b i g angiebt und hat andrerseits die Phosphorweinsäure wirklich die von mir gefundene Zusammensetzung, so ist es klar, daſs diese beiden Säuren, ehe sie Aether geben können, in der Art zersetzt werden müssen; daſs die Hälfte Wasser des darin enthaltenen Alkohols an die Schwefelsäure oder Phosphorsäure tritt, während der Alkohol, so seines Wassers beraubt, zu Aether wird.

Wenn die Phosphorsäure weniger gut Aether bildet, als die Schwefelsäure, so geschieht dies nicht darum, daſs sie sich schwieriger mit dem Alkohol verbände, als die

Schwefelsäure, denn man sah ja diese Verbindung schon in der Kälte entstehen; sondern weil die Phosphorweinsäure viel mehr der Zersetzung widersteht, als die Schwefelweinsäure.

Man könnte dieser Theorie entgegen setzen, daſs durch bloſses Zusammenbringen von Schwefelsäure mit Aether Schwefelweinsäure entstehe; allein beim Nachdenken hierüber wird man bald einsehen, wie wenig Grund diese Entgegnung hat, und wie leicht man sie heben könnte.

Die vegetabilischen Aetherarten sind, wie es die Versuche von Dumas und Boulay klar zeigen, Verbindungen von Schwefeläther mit Säure. Bringt man sie mit Alkalien zusammen, so erhält man keinen Aether, sondern Alkohol.

Man muſs annehmen, daſs dasselbe hier vorgeht, d. h. die Säure tritt ihr Wasser an den Aether ab, um Alkohol zu bilden, welcher sich alsdann mit der Schwefelsäure oder der Phosphorsäure vereinigt, denn dies findet gleichfalls mit der letzteren statt.

Zu Gunsten dieser Ansicht mache ich auf die viel gröſsere Schwierigkeit aufmerksam, Schwefelweinsäure und Phosphorweinsäure direkt mit Aether zu erhalten als mit Alkohol: ohne Zweifel kann im letzteren Fall die Verbindung unmittelbar geschehen, da keine Hindernisse im Wege sind, während bei dem Aether eine Kraft zu überwinden ist.

Es müſste das Umgekehrte stattfinden, wenn der Aether als solcher in die Zusammensetzung dieser Säuren eingienge.

Fassen wir nochmals alles zusammen, so führen die in dieser Abhandlung angeführten Versuche zu folgenden Schlüssen:

1. Die Phosphorsäure giebt bei der Einwirkung auf Alkohol eine neue Verbindung, die *Phosphorweinsäure*, bestehend aus 1 At. Phosphorsäure und 2 At. Alkohol.

2. Diese Säure bildet mit den verschiedenen Oxyden

sehr beständige Verbindungen: sie müssen als anderthalb-basisch-phosphorweinsaure Salze betrachtet werden, in welche der Alkohol als Bestandtheil eingeht, und welche aus 1 Atom neutralem Phosphat und 2 Atom Alkohol bestehen.

3. Die Theorie der Aetherbildung muſs auf folgende Weise verändert werden:

Die Schwefelsäure und Phosphorsäure verbinden sich in Berührung mit Alkohol direkt mit demselben zu einem *Bisulphat* oder *Biphosphat von Alkohol*, welches in der Hitze in Wasser, Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Aether zerfällt.

Auszug aus dem von Hrn. Dumas an die Academie erstatteten Bericht über vorstehende Abhandlung des Hrn. Pelouze.

Herr Serullas hatte seiner Zeit die Analyse des im luftleeren Raum getrockneten schwefelweinsauren Kalks gegeben und daraus geschlossen, daſs die Schwefelweinsäure ein doppelt-schwefelsaurer Aether sey. Die HHrn. Wöhler und Liebig stellten aber neuerdings fest, daſs wenigstens die im schwefelweinsauren Baryt enthaltene Säure als ein doppelt-schwefelsaurer Alkohol betrachtet werden könne. Die Berichterstatter wünschten diesen Gegenstand gänzlich aufgeklärt zu sehen und veranlaſsten deſshalb Hrn. Pelouze, die Analyse des im luftleeren Raum getrockneten schwefelweinsauren Kalks zu wiederholen. Die erhaltenen Resultate vereinigen sich mit denen der HHrn. Wöhler und Liebig dahin, daſs derselbe wirklich eine Verbindung von *doppelt-schwefelsaurem Alkohol* und *Kalk* sey; die *Schwefelweinsäure* und *Phosphor-*

weinsäure können demnach beide als *saure Salze im Alkohol* betrachtet werden.

Alle die zahlreichen, mannichfaltigen und von so vielen Chemikern angestellte Untersuchungen über die Aetherarten lassen dennoch einen wesentlichen Punkt in Frage, auf welchen die Arbeit des Hrn. Pelouze von neuem die Aufmerksamkeit hinlenkt.

Einige Chemiker dachten, daſs der *Doppelt-Kohlenwasserstoff* dem Ammoniak analog als eine Base betrachtet werden könne, welche, wie jenes, die Säuren sättigen könne. 4 Volumina dieses Gases sind gleich einem Verhältniſs Base.

Die von demselben mit den Wasserstoffsäuren gebildeten Salze sind wasserfrei; sie enthalten ½ Atom Wasser in dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, 2 Atome in den zusammengesetzten Aetherarten, und 4 Atome in den schwefelweinsauren und phosphorweinsauren Salzen. Uebrigens ist diese dem Kohlenwasserstoff zugeschriebene Sättigungskapacität noch durch keinen Versuch bewiesen.

Andere Chemiker denken im Gegentheil, daſs wenn der Kohlenwasserstoff sich auch mit Wasserstoffsäuren vereinigen könne, er nicht mehr als solcher, sondern als eben so viele ternäre Verbindungen in dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff, den zusammengesetzten Aetherarten und den schwefelweinsauren Salzen enthalten sey. Anstatt einer einzigen, Salze von verschiedenem Wassergehalt bildenden Base, lassen sie die Elemente des Wassers mit dem Kohlenwasserstoff zu ebensoviel neuen Basen zusammentreten.

Hiernach wäre der Alkohol Base in den schwefelweinsauren und den phosphorweinsauren Salzen, der Schwefeläther wäre Base in dem Kleesäure-Aether und ein ½ gewässerter Aether wäre Base in dem neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff und der Kohlenwasserstoff endlich wäre Base in den durch Wasserstoffsäuren gebildeten Aetherarten.

Beide gleich annehmbare Suppositionen finden in den Untersuchungen des Hrn. Pelouze eine neue Gelegenheit untersucht zu werden.

Die phosphorweinsauren Salze verlieren ihr Wasser unter keinem der Umstände, welche im allgemeinen die Entbindung dieser Flüssigkeit begünstigen. Die Berichterstatter wünschten z. B. den phosphorweinsauren Baryt im luftleeren Raum einer Temperatur von 200° ausgesetzt zu sehen. Dieses Salz blieb dabei phosphorsaurer Alkohol und Baryt; kurz zu Austreibung des Wassers, welches man darin fertig gebildet annehmen kann, ist eine so hohe Temperatur nöthig, daſs eine gänzliche Zersetzung der organischen Materie anfängt

Das allgemeine Resultat dieser Arbeit ist demnach der Meinung günstig, welche dem Alkohol die Rolle zuschreibt, welche andre Chemiker dem Kohlenwasserstoff beimessen.

Allein man kann hierauf antworten, daſs das Wasser durch viele andre Körper mit derselben Stärke zurückgehalten werde wie in diesem Falle. Es giebt z. B. kleesaure und weinsteinsaure Salze, welche sich entwässern lassen, während andre ohne Zersetzung es nicht werden können; eine Masse von Körpern, selbst unter den mineralischen Verbindungen verhalten sich so.

Obgleich es nun festgestellt ist, daſs die Beobachtungen des Hrn. Pelouze eine dieser Meinungen bekräftigen, kann man dennoch nicht behaupten, daſs sie die Schwierigkeiten gänzlich lösen.

Berichterstatter hält es für seine Pflicht, alle Thatsachen zu untersuchen, welche sich an die wichtige Theorie der Aetherarten knüpfen, und wird seine Resultate mit um so mehr Gewissenhaftigkeit mittheilen, als er selbst eine thätige Rolle in allen diesen Diskussionen spielte.

Ueber die Zusammensetzung der Weinphosphorsäure.

von

J. Liebig.

Eine Portion weinphosphorsaurer Baryt in sehr schönen und reinen Krystallen, die ich der Güte des Herrn Pelouze verdanke, veranlaſste mich zu einigen analytischen Versuchen, aus denen hervorging, daſs die Weinphosphorsäure nicht als eine Verbindung von Phosphorsäure mit Alkohol betrachtet werden kann. Der sehr unbedeutende Fehler in der Analyse des Herrn Pelouze rührt davon her, daſs er stets getrocknetes Salz zu seinen Versuchen angewendet hat. Das trockne Salz zieht aber mit solcher Begierde Wasser an, daſs sein Gewicht in wenigen Minuten um einige Procente zunimmt, so daſs man immer einem Fehler ausgesetzt ist, wenn man versucht, eine bestimmte Menge des vorher getrockneten Salzes zu irgend einem Zwecke abzuwiegen. Ich habe deshalb das krystallisirte Salz der Verbrennung unterworfen.

1,731 Grm.	lieferten	0,410	Kohlensäure und	0,678	Wasser
1,6705 —	—	0,396	—	— 0,681	—
0,816 —	—	0,189	—	— 0,323	—

Darnach liefern 100 Thl. 23,51 Kohlensäure und 39,91 Wasser. 1,606 Gr. verloren ferner bei 200° — 0,468 Wasser = 29,15 — Zieht man dieses Krystallwasser von der ganzen Quantität ab, welche bei der Verbrennung erhalten wurde, so hat man 10,76 deren Wasserstoff zu der Zusammensetzung der Weinphosphorsäure gehört.

Das krystallisirte Salz hinterläſst, in einem Tiegel erhitzt,

ein Gemenge von Kohle mit phosphorsaurem Baryt, der mit einigen Tropfen Salpetersäure benetzt und wieder geglüht, sich blendend weiſs brennt.

0,506 Grm. lieferten auf diese Art behandelt 0,309 phosphorsauren Baryt = 61,03 p. c. Ein zweiter Versuch gab 60,72 p. c.

Das Salz besteht mithin in 100 Theilen aus

60,875	phosphorsaurem Baryt
29,150	Krystallwasser
6,578	Kohlenstoff
1,195	Wasserstoff
2,212	Sauerstoff

Wenn man diese Zahlen auf Atome berechnet, so erhält man

1 At. phosphorsauren Baryt . .		2806,070	60,685
12 — Wasser		1349,800	29,191
1 — Aether	4 At. Kohlenstoff	305,750	6,612
	10 — Wasserstoff	62,398	1,340
	1 — Sauerstoff	100,000	2,162
		4624,018	100

Wenn die Weinphosphorsäure eine Verbindung von Phosphorsäure mit Alkohol wäre, so würde man zu dieser Formel noch 1 Atom Wasser hinzuzufügen haben, allein in dieser Voraussetzung würde das Salz nur 59,24 pc. phosphorsauren Baryt geben dürfen, die Menge des Kohlenstoffs würde geringer, die des Sauerstoffs um die Hälfte gröſser ausgefallen seyn.

Man könnte zwar entgegnen, daſs das von mir analysirte Salz einen Theil seines Wassers durch Verwitterung verloren hätte, wodurch dieser Mehrbetrag leicht erklärlich werde, allein dies auch zugegeben, wird man bemerken, daſs von dem durch Verbrennung erhaltenen Wasser nicht 30,575 Krystallwasser, sondern 29,15 pc., nämlich die Quantität, welche das von mir untersuchte Salz enthielt, abgezogen worden ist.

Die Verbrennung des krystallisirten Salzes lieferte bei der zweiten Analyse 41 pc. Wasser, zieht man davon 29,15 (das Krystallwasser) ab, so verhält sich das durch die Verbrennung erhaltene 11,85 zu dem Krystallwasser 29,15, wie 10 : 24 oder genau wie die Zahl der Wasserstoffatome in der Säure zu der Zahl der Wasserstoffatome in dem Krystallwasser. Wäre Alkohol anstatt Aether in der Säure enthalten, so würde man von 100 Theilen Salz im Ganzen 42,74 Th. haben erhalten müssen, also etwa 50 Milligrm. mehr als die angewandten Mengen gegeben haben. Die Versuche des Hrn. Pelouze selbst beweisen, daſs das Salz eine andere Zusammensetzung hat als die ist, welche er angiebt; denn nach der Formel $PO^5 + Ba^2 + C^4H^{12}O^2 + 12$ Aq. berechnet würden 100 Theile nur 28,5 pc. Waſser verlieren dürfen; er hat in zwei Versuchen aber 30,575 pc. erhalten, entsprechend 13 Atomen Wasser, von welchen 1 At. den Elementen der Säure angehören würde. Der mit der Phosphorsäure rückbleibende Aether lieſse sich darnach wie ein Oxyd betrachten, welches mit dem Krystallwasser des Salzes sein eignes Krystallwasser verliert, mit dem es Alkohol bildete.

Aus den angeführten Zahlen wird man sogleich bemerken, daſs die Analyse etwas weniger Wasserstoff gegeben hat, als die Berechnung voraussetzt, und mit einem geringen Verlust stimmten die Resultate eben so genau mit der Annahme überein, daſs die Weinphosphorsäure aus Phosphorsäure und ölbildendem Gas oder Aetherin zusammengesetzt sey. Ich wäre keinen Augenblick zweifelhaft gewesen, dieser Voraussetzung den Vorzug zu geben, wenn nicht das auſs sorgfältigste getrocknete Salz bei dem Erhitzen bis zur Verkohlung neben ölbildendem Gas noch Weingeist gäbe. In einer trocknen Glasröhre geglüht, erhält man daraus geringe, aber sehr sichtbare Spuren dieser Flüssigkeit.

Ueber die Weinschwefelsäure, ihren Einfluss auf die Aetherbildung, und über zwei neue Säuren ähnlicher Zusammensetzung;

von

G. Magnus.

Seitdem man überhaupt angefangen sich wissenschaftlich mit der Chemie zu beschäftigen, sind zu allen Zeiten ausgezeichnete Männer bemüht gewesen, die Entstehung des Aethers aus dem Alhohol zu erklären. Allein noch immer ist man nicht im Stande Rechenschaft von allen bei dieser Entstehung beobachteten Vorgängen zu geben, und sogar die Hauptfrage für die Aetherbildung: ob der Aether nämlich durch eine einfache Wasserentziehung aus dem Alkohol entstehe, oder ob die Mitwirkung der sogenannten Weinschwefelsäure zu seiner Bildung unerläſslich sey, ist noch immer nicht genügend beantwortet.

Die folgenden Versuche sind zwar keinesweges in der Absicht angestellt, diese Frage zu entscheiden; der Zweck derselben war vielmehr, die Producte zu untersuchen, welche durch die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Aether und Alkohol erzengt werden; indessen, da sie sich auch über die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure verbreiten, liefern sie vielleicht einiges Material, um beurtheilen zu können, ob diese Säure bei der Erzeugung des Aethers mitwirke oder nicht.

Hr. Hennell, der zuerst gezeigt, daſs die Weinschwefelsäure, nicht, wie man bis dahin geglaubt, aus Unterschwefelsäure, verbunden mit einem organischen Körper, bestehe, sondern daſs dieselbe Schwefelsäure, ölbildendes

Gas (*Aetherin*) *) und Wasser enthalte, ist auch zugleich bemüht gewesen zu beweisen, daſs der Aether nicht aus Schwefelsänre nnd Alkohol unmittelbar hervorgehe, sondern daſs dnrch die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander Weinschwefelsäure erzeugt werde, die, durch Kochen wieder zerlegt, in Aether und Schwefelsäure zerfalle.

Diese Annahme, die Hr. Hennel durch vielfache Versuche zu bestätigen gesucht hat, gewann noch mehr Eingang durch eine vortreffliche Untersuchung des Hrn. Serullas, bei welcher dieser fand, daſs die Weinschwefelsänre Schwefelsäure, Kohlenwasserstoff und Wasser in solchen Verhältnissen enthalte, daſs man sie als bestehend aus 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure, verbunden mit 1 Atom Aether, betrachten müsse. Diese Zusammensetzung der Säure veranlaſste Hrn. Serullas anzunehmen, daſs der Aether erzeugt werde, indem die Schwefelsäure dem Alkohol Wasser entziehe nnd der dadurch entstandene Aether sich mit einer anderen Quantität Schwefelsäure verbinde, die dann beim Kochen wieder in Aether und Schwefelsänre zerfalle.

Man begreift nicht recht die Rolle, welche nach dieser Annahme die Weinschwefelsäure bei der Aetherbildung spielt. Dieselbe müſste die Eigenschaft haben, sich bei derselben Temperatur aus Aether und Schwefelsäure zu bilden, bei der sie sich in diese Stoffe zerlegt. Und das Zusammengesetzte in dieser Annahme mag es wohl vorzüglich gewesen seyn, was die HHrn. Liebig und Wöhler bewog, die Analyse der Weinschwefelsäure zu wiederholen **).

---

*) Den Namen Aetherin hat Hr. Berzelius für den im Alkohol und Aether enthaltenen Kohlenwasserstoff C^4H^8 vorgeschlagen, der nach ihm mit dem gewöhnlichen ölbildenden Gase CH^2 polymerisch wäre (vgl. Poggend. Ann. Bd. XXVI S. 484 u. 320).

**) Poggend. Annalen, Bd. XXII S. 487.

Sie wandten hiezu den weinschwefelsauren Baryt an, und fanden, daſs dieses Salz sich unter keinerlei Umständen von einem möglichen Gehalt an Krystallwasser befreien lasse, denn schon bei einer Temperatur von 20° wurden die Krystalle weiſs und undurchsichtig, und hinterlieſsen beim Wiederauflösen in Wasser schwefelsauren Baryt. Da ihnen auch die Anwendung der Luftpumpe, mit Wärme unterstützt, kein besseres Resultat gab, so schlossen sie, daſs dieses Salz kein Krystallwasser enthalte, und daſs alles darin vorhandene Wasser zur Zusammensetzung desselben gehöre. Sie untersuchten deshalb das Salz, ohne ihm zuvor Wasser zu entziehen, so trocken als es an der Luft werden konnte, und bekamen dabei folgende Zusammensetzung für dasselbe:

Schwefelsaurer Baryt	54,986
Schwefelsäure	19,720
Kohlenwasserstoff	14,390
Wasser	9,100
Dem Salze anhängendes Wasser	1,260
Verlust	0,644
	100,000

in Folge deren sie annehmen, das Salz bestehe aus:

$$2\,\dddot{S} + \dot{Ba} + C^4H^8 + 2\,\dot{H}$$

Sie lieſsen es aber dahingestellt, ob man die Säure betrachten wolle als bestehend aus 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure, verbunden mit Alkohol, oder aus 2 At. wasserhaltiger Schwefelsäure, verbunden mit Kohlenwasserstoff (Aetherin).

Berechnet man aber nach der gegebenen Formel die Zusammensetzung des Salzes, so erhält man ganz andere als die von HHrn. L. und W. gefundenen Resultate, nämlich 57,407 Procent schwefelsauren Baryt, 19,732 Procent Schwefelsäure, 14,004 Proc. Kohlenwasserstoff und 8,857 Proc. Wasser.

Nimmt man jedoch in den untersuchten Krystallen statt

2 At. Waſſer 3 At. an, und berechnet hiernach ihre Zusammensetzung, so wird die Uebereinstimmnng der Rechnung mit dem von HHrn. L. und W. gefundenen Resultat so groſs, als man sie nur erwarten kann; man erhält dann nämlich:

Schwefelsauren Baryt	54,973	=	$\ddot{S}\,\dot{Ba}$
Schwefelsänre . .	18,895	=	$\ddot{S}$
Kohlenwaſſerstoff .	13,410	=	$C^4 H^8$
Waſſer	12,722	=	$3\,\dot{H}$
	100,000		

Eine Wiederholnng der Analyse dieses Salzes bestätigte diese Zusammensetzung desselben vollkommen. Allein nun entstand die Frage, ob dieses dritte Atom Waſſer gleichfalls zur Zusammensetzung des Salzes gehört, oder ob dieses vielleicht als Krystallwaſſer zu betrachten sey. Diese Untersnchnng schien mir um so gröſseres Interesse zu verdienen, als alle früheren Untersuchungen des weinschwefelsauren Baryts, im Widerspruche mit HHrn. L. und W., fast alles in dem Salze enthaltene Waſſer als Krystallwaſſer betrachten *).

Um daher die Menge des Krystallwaſſers zu bestimmen, wnrden einige sehr groſse nnd vollkommen dnrchsichtige Krystalle von weinschwefelsaurem Baryt zerkleinert, und so trocken als möglich in einen kleinen Kolben mit sehr dünnem und langem Halse, dessen Gewicht zuvor bestimmt war, gewogen. Darauf wurde dieser Kolben in einem Bade aus Waſſer und Alkohol einer nnveränderlichen Temperatur von 50° R. ausgesetzt. Sobald der Kolben diese Temperatur erreicht hatte, zeigte sich etwas Waſſer in dem Halse desselben. Dieses wurde fortgeschafft, indem man mittelst einer

*) Die HHrn. Dumas und Boullay haben sogar 20 Proc. Krystallwaſſer in diesem Salze gefunden! (Annal. de ch. et de phys. T. XXXVI p. 301.) (Poggend. Annal., Bd. XII. S. 99.)

eingebrachten Glasröhre die Luft aus dem Kolben vorsichtig mit dem Munde aussog. So oft sich wieder Wasser zeigte, wurde es auf diese Weise entfernt, bis, was bei einem gewissen Punkte plötzlich eintrat, beim Ausziehen der Luft deutlich der Geschmack von Alkohol-Dämpfen wahrgenommen ward *). Nun wurde der Kolben aus dem Bade genommen, und, nachdem er erkaltet war, wieder gewogen.

3,261 Grammen weinschwefelsaurer Baryt waren angewendet worden, und diese hatten 3,68 Proc. ihres Gewichts verloren; hierauf in Wasser aufgelöst, hinterlieſsen sie aber schwefelsauren Baryt, wiewohl in geringer Menge. Bei Wiederholung des Versuchs hatte das Salz bis zu dem Augenblick, wo es Alkohol entwickelte, 3,84 Procent verloren, und verhielt sich beim Auflösen wie das frühere. Als aber demselben weniger als 3 Procent Wasser entzogen wurden, konnte die Entwicklung von Alkohol noch nicht beobachtet werden; das Salz hatte aber auch noch keine Zersetzung erlitten, denn es löste sich vollkommen in Wasser auf.

Hieraus geht hervor, daſs ein Theil von dem Wasser, welches das Salz enthält, sich von ihm trennen läſst, ohne die Zusammensetzung desselben zu ändern, daſs dieser also als Krystallisationswasser betrachtet werden muſs. Man sieht zugleich, daſs die Menge dieses Wassers ein Drittel der ganzen Wassermenge beträgt, welches das Salz enthält, nämlich 4,214 Proc.; denn wenn es bei den angeführten Versuchen nicht möglich gewesen, diese ganze Wassermenge dem Salze zu entziehen, und dasselbe sich schon bei einem Verlust von 3,6 Proc. zu zersetzen angefangen, so beruht

*) Mit dieser Erscheinung mag der bedeutende Gewichtsverlust zum Theil zusammenhängen, den die HHrn. Dumas und Boullay beobachteten, als sie dieses Salz einer Temperatur von 160° C. im luftleeren Raume aussetzten (vergl. a. a. O.).

dieſs ohne Zweifel darauf, daſs man nicht im Stande ist, die ganze Menge des Salzes gleichförmig zu erhitzen, wodurch an den Wänden des Gefäſses einzelne Theile schon vollständig entwässert seyn können, und sich schon zu zersetzen beginnen, während andere im Innern der Masse noch Wasser zurückhalten. Die beiden übrigen Drittheile des Wassers scheinen jedoch zur Zusammensetzung des Salzes zu gehören, und die HHrn. Liebig und Wöhler bezweifeln daher sehr mit Unrecht diese von ihnen selbst gefundene Thatsache in einer späteren Notiz über die Naphthalinschwefelsäure*). Denn daſs der naphthalinschwefelsaure Baryt aus schwefelsaurem Baryt und wasserfreier Schwefelsäure, verbunden mit Naphthalin, besteht, wie schon Hr. Faraday und neuerlich auch die HHrn. Liebig und Wöhler gefunden haben, möchte, wegen der Abwesenheit von Wasser, wohl nicht zu der Annahme berechtigen, daſs auch die weinschwefelsauren Salze wasserfrei seyen, und die Weinschwefelsäure aus wasserfreier Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff bestehe.

Es geht daraus nur hervor, daſs die wasserfreie Schwefelsäure sich mit gewissen wasserfreien organischen Stoffen verbindet, nicht aber, daſs diese letzteren immer wasserfrei seyn müssen, und sie sich nicht auch mit wasserhaltigen verbinden könne. Die Analogie erlaubt hier nur zu schlieſsen, daſs die Schwefelsäure sich auch in ihrem wasserfreien Zustande mit organischen Körpern verbinden könne, und gestattet somit auch für die Weinschwefelsäure anzunehmen, daſs die beiden zu ihrer Zusammensetzung gehörenden Atome Wasser nicht mit der Schwefelsäure, sondern mit dem Kohlenwasserstoff verbunden sind, daſs also der weinschwefelsaure Baryt als bestehend aus 1 Atom schwefelsauren Baryt, 1 Atom wasserfreier Schwefelsäure, 1 Atom Alkohol und

*) Poggend. Annalen, Bd. XXIV. S. 170.

1 Atom Krystallwasser zu betrachten sey, entsprechend der Formel:

$$\ddot{S}\,\dot{B}a + \overbrace{\ddot{S} + 2\,C^2H^4}^{\text{Alkohol}} + 2\,\dot{H} + Aq,$$

in welcher $\dot{H}$ das zur Zusammensetzung des Salzes gehörende Wasser und Aq. das Krystallwasser bezeichnet.

Wiewohl die analytische Untersuchung dieses Salzes seine Zusammensetzung unbezweifelt zu erkennen giebt, so gewinnt dieselbe noch neue Bestätigung, wenn man die Umstände näher betrachtet, unter denen sich die Weinschwefelsäure bildet. Ich habe mich überzeugt, daſs diese Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur entsteht, wenn englische Schwefelsäure und Alkohol auf einander einwirken, und zwar in der gröſsten Menge, wenn absoluter Alkohol angewendet wird, daſs hingegen wasserfreie Schwefelsäure weder mit absolutem Alkohol noch mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur Weinschwefelsäure erzeugt, sondern daſs bei der gegenseitigen Einwirkung dieser Stoffe eine andere neue Säure entsteht, die ich sogleich näher beschreiben werde. Allein man erhält, was nicht zu übersehen ist, neben dieser neuen Säure, wie auch neben der Weinschwefelsänre, jedesmal eine entsprechende Menge wasserhaltender Schwefelsäure. Aus englischer Schwefelsäure nnd Aether erzeugt sich nur bei höherer Temperatur Weinschwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt zwar das engliche Vitriolöl den Aether sehr schnell und in groſser Menge, und die daraus entstandene Flüssigkeit zeigt durchaus keinen Geruch; setzt man aber Wasser vorsichtig hinzu, so entweicht der Aether wieder, und die znrückbleibende Schwefelsäure liefert nicht die geringste Menge eines auflöslichen Kalk- oder Barytsalzes.

Da man bei der Bildung der Weinschwefelsäure aus englischer Schwefelsäure nnd absolutem Alkohol jedesmal,

selbst wenn der absolute Alkohol in noch so groſsem Uebermaaſse zugesetzt wird, immer eine entsprechende Menge wasserhaltiger Schwefelsäure erhält, so brachte ich, um die relativen Mengen, in denen sich diese Säuren bilden, zu ermitteln, Schwefelsäure von 1,83 specifischem Gewicht, und absoluten Alkohol, von beiden gleiche Theile, unter die Glocke der Luftpumpe. Nach einiger Zeit war aller Alkohol von der Schwefelsäure absorbirt. Die dadurch entstandene Flüssigkeit entwickelte bei ihrer Verdünnung mit Wasser fast gar keine Wärme. Es wurde ihr eine gewogene Menge reinen kohlensauren Baryts zugesetzt, die mehr als hinreichend war, um sie zu sättigen. Der dadurch erhaltene Niederschlag von schwefelsaurem und überschüssig zugesetztem kohlensauren Baryt wurde abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und gewogen; darauf wurde durch Chlorwasserstoffsäure der kohlensaure Baryt aufgelöst, der zurückbleibende schwefelsaure Baryt wieder sorgfältig ausgewaschen und gewogen. Der Gewichtsverlust zeigte die Menge des kohlensauren Baryts an, der überschüssig zugefügt worden. Diese Menge, abgezogen von der angewandten Menge, gab die Quantität von kohlensaurem Baryt, die zur Sättigung der Flüssigkeit nothwendig gewesen war; durch den erhaltenen schwefelsauren Baryt kannte man die Menge Baryt, welche durch die Schwefelsäure gesättigt worden, der Rest war folglich durch die gebildete Weinschwefelsäure neutralisirt.

Zwei Portionen der durch die Absorption von absolutem Alkohol durch englische Schwefelsäure von 1,83 specifischem Gewicht entstandenen Flüssigkeit wurden respective

No. 1.	No. 2.
mit 22,884 Grm.	32,061 Grm.

kohlensaurem Baryt gemengt.

Der Niederschlag, der dadurch entstand, betrug:

No. 1.	No. 2.
19,791 Grm.	25,669 Grm.

Dieser enthielt:

	No. 1.	No. 2.
schwefels. Baryt	14,152 Grm.	24,818 Grm.
kohlens. Baryt	5,639 »	0.851 »

Es waren also im Ganzen verwendet an kohlensaurem Baryt:

No. 1.	No. 2.
22,884 — 5,639	31,061 — 0,851
= 17,245 Grm.	= 31,210 Grm.

Der schwefelsaure Baryt, den diese geliefert, entspricht

No. 1.	No. 2.
11,926 Grm.	20,972 Grm.

kohlensaurem Baryt; der Rest:

No. 1.	No. 2.
17,245 — 11,926	31,210 — 20,972
= 5,319 Grm.	= 10,238 Grm.

hatte sich mit der Weinschwefelsäure verbunden. Dieser beträgt, wie man leicht sieht, ein Drittel des angewandten kohlensauren Baryts, die anderen zwei Drittel waren also durch die Schwefelsäure neutralisirt. Da aber die Sättigungscapacität der Weinschwefelsäure nur halb so groſs ist, als die der Schwefelsäure, so ist die Hälfte der angewandten Schwefelsäure in Weinschwefelsäure verwandelt worden.

Es hat folglich die eine Hälfte der Schwefelsäure ihr Wasser an die andere Hälfte abgegeben, und sich statt dessen mit Alkohol verbunden; woraus sich ergiebt, daſs die Schwefelsäure, die gleichzeitig mit der Weinschwefelsäure $2\dddot{S} + C^4H^8 + 2\dot{H}$ entsteht, 2 At. Wasser enthalten muſs $2(\dddot{S} + 2\dot{H})$.

Bestände die Weinschwefelsäure aus Aether und wasserfreier Schwefelsäure $2\dddot{S} + C^4H^8 + \dot{H}$, was übrigens schon

hinreichend widerlegt ist; so müſste die gleichzeitig entstandene wasserhaltende Schwefelsäure nicht nur das Wasser der gleichen Menge Schwefelsäure, die sich mit dem Aether verbunden hat, aufgenommen haben, sondern sie müſste auch, um diesen zu bilden, dem Alkohol ein Atom Wasser entzogen haben, und enthielte 5 Atome Wasser auf 2 At. Schwefelsäure $(2\ddot{S} + 5\dot{H})$. Ein Verhältniſs, das so unwahrscheinlich ist, daſs daraus allein schon das Unstatthafte dieser Zusammensetzung sich ergeben würde.

Da selbst bei Anwendung von einem sehr groſsen Ueberschuſs von Alkohol sich doch nur immer die Hälfte der Schwefelsäure mit diesem verbindet, während sie ihr Wasser an die andere Hälfte abgiebt; so folgt, daſs die Schwefelsäure, wenn sie doppelt so viel Wasser enthält, als die englische Schwefelsäure, keine Wirkung mehr bei gewöhnlicher Temperatur auf den Alkohol ausübt.

Aus den angeführten Thatsachen geht ferner ohne allen Zweifel hervor; daſs die Weinschwefelsäure eine Verbindung sey aus wasserfreier Schwefelsäure und absolutem Alkohol. Und der Versuch des Hrn. Hennel, der aus weinschwefelsaurem Kali, dem er Vitriolöl zusetzte, bei höherer Temperatur Aether erhalten hat, bildet hiergegen durchaus keinen Einwand, da dieser Aether ohne Zweifel dadurch entstanden ist, daſs das Kalisalz bei seiner Zerlegung Alkohol gebildet hat, der durch die Schwefelsäure in Aether verwandelt wurde.

Wenn diese Säure aber wirklich aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol besteht, so enthält sie in ihrem concentrirtesten Zustande nicht Wasser genug, um Aether bilden zu können, sie bedarf noch der Gegenwart von Wasser, um alle wasserfreie Schwefelsäure, die sie enthält, in wasserhaltige zu verwandeln. Zwar kann man hiergegen einwenden, daſs alle bisher angestellten Untersuchungen sich nur auf die Weinschwefelsäure, wie sie in ihren Salzen

enthalten iſt, beziehen, daſs es indeſs möglich ſey, daſs dieſe Säure nicht ohne Baſis exiſtiren könnte, und daſs ſie die Eigenſchaft vieler anderen Säuren beſäſse, wenn ſie keine Baſis vorfindet, ſich mit einer entſprechenden Menge Waſser als Baſis zu verbinden. Alsdann wäre nämlich die Zuſammenſetzung der iſolirten Säure $2\ddot{S} + C^4 H^5 + 3\dot{H}$, und die bei ihrer Bildung entſtandene Schwefelſäure würde $2\ddot{S} + 3\dot{H}$ geworden ſeyn.

In dieſem Falle enthielte freilich die Säure eine hinreichende Menge Waſſer, um ſich in Aether und waſſerhaltige Schwefelſäure zerlegen zu können; allein die Beobachtung des Hrn. Vogel, daſs die Säure bei ihrer Concentrirung mittelſt Schwefelſäure unter der Luftpumpe ſchweflichte Säure entwickelt, ſcheint die angenommene Zuſammenſetzung derſelben in ihrem iſolirten Zuſtande zu widerlegen.

Geſetzt aber auch, der Waſſergehalt der Säure reichte hin, um waſſerhaltige Schwefelſäure und Aether zu erzeugen, ſo würde, da dieſelbe aus Schwefelſäure und Alkohol beſteht, ihre Zerlegung in Aether gerade eben ſo auf einer durch die Schwefelſäure erfolgten Waſſeranziehung beruhen, wie dieſe ſchon die Hypotheſe von Fourcroy und Vauquelin bei der unmittelbaren Erzeugung des Aethers vorausſetzt.

Daſs jedesmal, wenn der Aether mittelſt Schwefelſäure erzeugt wird, auch Weinſchwefelſäure entſtehe, ergiebt ſich daraus, daſs die für die Bildung dieſer Säure nöthigen Subſtanzen bei der Erzeugung des Aethers ſtets gegenwärtig ſind. Allein jeder Hypotheſe, welche die Entſtehung des Aethers aus dieſer Säure annimmt, ſteht beſonders das entgegen, daſs man bis jetzt noch niemals auf eine unbezweifelte Art Aether aus dieſer Säure erzeugt hat; auſserdem aber würde dieſelbe immer nur auf der von Fourcroy

und Vauquelin gegebenen Hypothese beruhen, und diese nur noch verwickelter machen.

Ich habe mich bemüht, dem Alkohol das Wasser zu entziehen und ihn bei gewöhnlicher Temperatur in Aether umzuwandeln. Ich habe zu dem Ende vorzüglich wasserfreie Schwefelsäure angewendet; allein alle damit angestellte Versuche haben keinen Aether erzeugt.

Die Wasserentziehung des Alkohols scheint bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich zu seyn. Alle aethererzeugende Mittel, wie Schwefel-, Phosphor- und Arseniksäure, und selbst Fluorbor, wirken erst bei höherer Temperatur. Es scheint daher, daſs bei erhöhter Temperatur die Verwandtschaft des Kohlenwasserstoffs (Aetherin) für das Wasser sich ändere, und daſs sich Alkohol auf eine ähnliche Weise in Aether verwandele, wie Cyansäure aus Cyanursäure *) hervorgeht. Vergebens habe ich jedoch gesucht, durch bloſse Temperaturerhöhung, wie bei diesen Säuren, Aether aus Alkohol zu erzeugen. Absoluter Alkohol, in einem zugeschmolzenen kleinen Kolben einer Temperatur von 200° R. ausgesetzt, bleibt unverändert; auch durch die Gegenwart von geschmolzenem Chlorcalcium wird bei dieser Temperatur kein Aether erzeugt.

Ueber die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Alkohol und Aether.

Die groſse Verwandschaft der wasserfreien Schwefelsäure zum Wasser lieſs mich vermuthen, daſs die Einwirkung dieser Säure auf Alkohol und Aether einigen Aufschluſs über die Aetherbildung verbreiten könnte. Ich leitete deshalb wasserfreie Schwefelsäure in absoluten Alkohol: es entwickelte sich, sobald die Temperatur zunahm, schweflichte Säure und

---

*) Vergl. Poggend. Annalen, Bd. XX. S. 369.

Digitized by Google

der Geruch nach Weinöl; erhielt ich aber die Temperatur niedrig und leitete die Operation langsam, so wurde alle Schwefelsäure vom Alkohol aufgenommen, und es entstand eine ölartige gelbliche Flüssigkeit, ohne daſs sich irgend eine Gasart entwickelte. Hat man zu wenig Alkohol angewendet, so bilden sich Krystalle von wasserfreier Schwefelsäure, die sich unter der erwähnten öligen Flüssigkeit lange unverändert erhalten, durch Zusatz von mehr Alkohol werden sie jedoch aufgelöst. Ist der absolute Alkohol in hinreichender Menge zugesetzt worden, so vermischt sich die entstandene Flüssigkeit ohne merkliche Erwärmung mit Wasser. Durch Zusatz von Baryt erhält man alsdann einen bedeutenden Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, und zugleich ein auflösliches Barytsalz, das sich sehr leicht zersetzt und nur unter der Luftpumpe abgedampft werden kann. Dasselbe enthält Schwefelsäure, ist aber kein weinschwefelsaurer Baryt; denn dieser ist in Alkohol löslich, krystallisirt und entwickelt bei höherer Temperatur schweflichte Säure und Weinöl. Das neue Salz hingegen ist in Alkohol unlöslich, ist auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen, liefert bei höherer Temperatur kein Weinöl, sondern sehr viel Schwefelsäure und einen eigenthümlichen empyreumatischen Geruch.

Dieses Salz mehrere Tage unter der Luftpumpe getrocknet, hinterlieſs beim Glühen in einem Porcellantiegel in drei Versuchen:

61,480 Proc.
61,122 Proc., im Mittel 61,333 Proc.
61,398 Proc.

schwefelsauren Baryt.

Sowohl mit Salpetersäure gekocht, als auch mit einem Gemenge aus chlorsaurem und kohlensaurem Kali geschmolzen, und dann mit chlorwasserstoffsaurem Baryt versetzt,

Digitized by Google

lieferte das Salz die doppelte Menge schwefelsauren Baryt. Es enthält folglich, wie der weinschwefelsaure Baryt, doppelt so viel Schwefelsäure als der Baryt zu seiner Sättigung bedarf.

Mit Kupferoxyd nach der von Liebig angegebenen Methode verbrannt, lieferte das Salz in drei Versuchen:

Kohlensäure	oder	Kohlenstoff	
40.030 Proc.		11,068	Proc.
43,526 »		12,032	»
40,560 »		11,215	»
	im Mittel	11,438	
	und Wasser	22,949	Proc.
		22,180	»
		21,517	»
	im Mittel	22,215.	

Da durch die wasserfreie Schwefelsäure und den absoluten Alkohol, auſser dieser neuen Verbindung, nur Schwefelsäure erzeugt wird, ohne daſs sich irgend eine Gasart entwickelte, oder ein oxydirter Körper entstanden wäre, so muſs der Kohlenstoff in derselben mit eben so viel Wasserstoff verbunden seyn als im Alkohol. Hiernach berechnet, erhält man für die Zusammensetzung des Salzes:

Schwefelsäure	42,162	Proc.
Baryt	40,252	»
Kohlenstoff	11,438	»
Wasserstoff	1,869	»
Wasser	5,381	»
	101,102	

woraus sich ergiebt, daſs das Salz besteht aus:

$$2\ddot{S} + \dot{B}a + C^4H^5 + \dot{H}.$$

Digitized by Google

Denn berechnet man die einzelnen Bestandtheile nach dieser Formel, so erhält man:

Schwefelsäure	41,292	Proc.
Baryt	39,421	»
Kohlenstoff	12,596	»
Wasserstoff	2,057	»
Wasser	4,634	»
	100,000.	

Dem zufolge würde die Säure als bestehend aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether betrachtet werden können.

Da immer gleichzeitig mit dieser neuen Säure eine entsprechende Menge wasserhaltende Schwefelsäure entsteht, so habe ich mich auf eine ähnliche Weise wie bei der Weinschwefelsäure bemüht, mittelst kohlensauren Baryts das Verhältniſs zu ermitteln, in dem beide Säuren sich bilden. Mehrere Versuche haben gezeigt, daſs, während 3 Theile Schwefelsäure sich mit dem Kohlenwasserstoff (Aetherin) und der Hälfte des Wassers vom Alkohol verbinden, nimmt ein Theil Schwefelsäure diese andere Hälfte des Wassers auf, und bildet also $\ddot{S} + 1\frac{1}{2}\dot{H}$, während bei der Entstehung der Weinschwefelsäure, wie oben gezeigt ist, sich $\ddot{S} + 2\dot{H}$ erzeugt.

Leitet man wasserfreie Schwefelsäure, statt in absoluten Alkohol, in Aether, so erhält man eine ähnliche gelbe Flüssigkeit, wie beim Alkohol. Dieselbe läſst sich in jedem Verhältnisse mit Aether mischen, Wasser scheidet jedoch den überschüssig zugesetzten Aether wieder aus, und sondert gleichzeitig schwefelsäurehaltendes Weinöl ab, das sich aus absolutem Alkohol und wasserfreier Schwefelsäure nicht bildet. Die wäſsrige Flüssigkeit liefert, mit Baryt behandelt, schwefelsauren Baryt und dasselbe auflösliche Barytsalz, welches bei Anwendung von absolutem Alkohol erhalten worden.

Die Identität dieser Salze wurde durch die Verbrennung mit Kupferoxyd bestätigt.

Wegen der Gegenwart des Weinöls war es, bei der leichten Zersetzbarkeit desselben, nicht möglich, die relativen Mengen des gebildeten Salzes und der entstandenen wasserhaltigen Schwefelsäure zu bestimmen. Es bildet sich dieselbe aber jedesmal, und darauf beruht die gleichzeitige Entstehung des Weinöls. Es tritt nämlich ein Theil des Aethers sein Wasser an die Schwefelsäure ab, wodurch eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit weniger Wasser zurückbleibt, die mit einem anderen Theil der wasserfreien Schwefelsäure neutralen schwefelsauren Kohlenwasserstoff (schweres Weinöl) bildet, während der andere Theil des Aethers sich gleichzeitig mit wasserfreier Schwefelsäure zu jener von der Weinschwefelsäure verschiedenen Säure verbindet.

Das Barytsalz dieser Säure zersetzt sich äuſserst leicht und sondert schwefelsauren Baryt ab, vorzüglich, wenn es erwärmt wird. Noch leichter erfolgt die Zersetzung der von der Basis getrennten Säure. Kocht man diese, und sättigt sie darauf wieder mit Baryt, so erhält man neben vielem schwefelsauren Baryt ein auflösliches schwefelsäurehaltendes Barytsalz, das krystallisirt, und sich wesentlich sowohl vom weinschwefelsauren Baryt unterscheidet, als auch von dem eben beschriebenen neuen Barytsalze, durch dessen Zersetzung es gebildet worden. Es ist in Alkohol schwerlöslich, jedoch leichter als das erste Salz, so daſs, wenn die Zersetzung des ersteren nicht vollständig erfolgt ist, und man ein Gemenge von beiden Salzen hat, die Trennung derselben durch eine groſse Menge von sehr starkem Alkohol bewirkt werden kann.

Aus der alkoholischen Auflösung, wie aus der wäſsrigen, krystallisirt das Salz sehr leicht. Es kann, was wohl sehr wenige Verbindungen der Art vertragen, bis 200° C.

Digitized by Google

erwärmt werden, ohne sich zu zersetzen, ohne Wasser oder sonst etwas Wägbares abzugeben; es enthält folglich kein Krystallwasser. Noch stärker erwärmt, bläbt es sicb auf, steigt dabei auf eine sonderbare Weise in die Höhe, schwärzt sicb, und entwickelt eine Flüssigkeit, die bis jetzt nicht weiter untersucht ist, und einen eigenthümlicben sehr durchdringenden Geruch, der dem, des von Zeise beschriebenen Xanthogenöls nicht ganz unähnlich ist.

Dieſs Salz hat die merkwürdige Eigenschaft, daſs es, gemengt mit chlorsaurem Kali oder mit Salpeter, sobald es erwärmt wird, verpufft und gewaltsam aus dem Tiegel herausgeworfen wird. Selbst ein sehr groſser Zusatz von kohlensaurem Natron ändert den Erfolg nicht; es war deshalb nicht möglich, die Menge der Schwefelsäure, welcbe das Salz enthält, mit vollständiger Genauigkeit zu bestimmen. Am besten gelang dieſs nocb, als ein Gemenge desselben fein zerrieben, mit seinem dreifachem Gewichte Salpeter und eben so viel kohlensaurem Natron, in kleinen Gaben in einen erwärmten Platintiegel vorsichtig gebracht und der Deckel nach jedem Einschütten sogleich aufgelegt wurde.

Durch bloſses Glühen läſst sich der zurückbleibende schwefelsaure Baryt dieses Salzes nicht bestimmen, denn dasselbe bläht sich so stark auf, daſs es gewiſs sein 100faches Volumen einnimmt, und eine sebr geringe Menge aus einem sebr geräumigen Tiegel nicht selten hinaussteigt. Die zurückbleibende poröse schwarze Masse hindert dann den Zutritt der Luft zu der ihr beigemengten Kohle in solchem Maaſse, daſs eine vollkommene Verbrennung der letzteren unmöglich wird.

Durcb Salpetersäure kann man zwar den Gehalt an schwefelsaurem Baryt bestimmen, allein die Zersetzung durch diese Säure, selbst wenn sie rauchend ist, erfolgt so langsam, daſs die Verflüchtigung von ein wenig Schwefelsäure

nicht zu vermeiden ist, selbst wenn die Zersetzung in einem Kolben mit sehr langem Halse vorgenommen wird. Ein Zusatz von salpetersaurem Baryt zu der angewandten Salpetersäure, um alle Schwefelsäure sogleich an Baryt zu binden, lieferte kein günstigeres Resultat. Vielfach wiederholte Versuche haben jedoch gezeigt, daſs das Salz doppelt so viel Schwefelsäure enthält, als zur Sättigung des in ihm enthaltenen Baryts nothwendig ist; und mit rauchender Salpetersäure zersetzt, hinterlieſs dasselbe in zwei Versuchen:

	60,433	Proc.
	60,480	»
im Mittel	60,456	Proc. schwefels. Baryt.

Mit Kupferoxyd auf die oben angeführte Art verbrannt, erhielt ich in drei Versuchen

	Kohlensäure.			Wasser.	
	47,041	Proc.		23,077	Proc.
	45,577	»		24,005	»
	44,094	»		23,783	»
im Mittel	45,570		im Mittel	23,621.	

Diese 45,570 Proc. Kohlensäure entsprechen 12,830 Kohlenstoff, wonach das Salz besteht aus:

Schwefelsäure	41,558	$= 2\ \ddot{\text{S}}$
Baryt	39,677	$= \dot{\text{Ba}}$
Kohlenstoff	12,830	$= 4\ \text{C}$
Wasserstoff	2,097	$= 8\ \text{H}$
Wasser	4,742	$= 1\ \dot{\text{H}}$
	100,904.	

Es hat also dieselbe Zusammensetzung als das zuvor beschriebene Barytsalz, durch dessen Zersetzung es entstanden ist, und ist daher *isomerisch* mit demselben. Da sich aber bei der Zersetzung des ersteren Schwefelsäure abschei-

det, so muſs sich auch gleichzeitig Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar in dem Verhältnisse, wie sie im Aether enthalten sind, absondern. Hiervon können die beiden letzteren Wasser bilden, dessen Absonderung man nicht beobachten kann, weil die Zersetzung der Säure in ihrem verdünnten wasserhaltigen Zustande vorgenommen wird. Allein auch den ausgeschiedenen Kohlenstoff und Wasserstoff habe ich bis jetzt noch nicht auffinden können; denn es entwickelt sich bei dieser Zersetzung der Säure durchaus keine Gasart, und ich konnte weder die Bildung von Aether, noch von Alkohol, noch von einem Oele beobachten. Wahrscheinlich liegt dies daran, daſs die bis jetzt zur Zersetzung angewandten Quantitäten nur sehr gering waren. Eine Wiederholung derselben in gröſserem Maaſsstabe wird ohne Zweifel zeigen, welche Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff hierbei entsteht. Ich hoffe diese in einer Fortsetzung dieser Arbeit zugleich mit der näheren Beschreibung der beiden neuen Säuren in ihrem isolirten Zustande, und der übrigen Salze, die sie bilden, mittheilen zu können.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, so weit sie bis jetzt gediehen ist, wären folgende:

Es giebt drei Verbindungen von Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoff (Aetherin), die Säuren sind*).

Die eine dieser Säuren, die Weinschwefelsäure, besteht aus wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol. Ihr Barytsalz enthält ein Atom Krystallwasser:

$$\dot{B}a + C^4H^8 + 2\,\bar{H} + Aq.$$

*) In wie weit Hr. Sertürner bei seiner Beschreibung der Schwefelweinsäure drei solche Säuren kannte, wird Jeder leicht beurtheilen, der Hrn. Sertürner's Bekanntmachung, so wie die übrigen Arbeiten kennt, welche diese zur Folge gehabt hat.

Es entwickelt in seinem trockenen Zustande, bei niedriger Temperatur zersetzt, Alkohol und keinen Aether.

Diese Säure entsteht, wie bekannt, durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Alkohol, oder auf Aether bei höherer Temperatur; bei gewöhnlicher Temperatur aber absorbirt die Schwefelsäure zwar den Aether sowohl als den Alkohol, allein nur mit dem letzteren bildet sie Weinschwefelsäure; der Aether hingegen wird durch Wasser wieder vollständig von ihr getrennt.

Bei der Absorption von absolutem Alkohol verbindet sich die Hälfte der Schwefelsäure mit diesem zu Weinschwefelsäure, und giebt ihr Wasser an die andere Hälfte ab, welche $\dddot{S} + 2\,\dot{H}$ wird.

Die beiden neuen Verbindungen der Schwefelsäure und des Kohlenwasserstoffs (Aetherin) sind so zusammengesetzt, daſs man sie betrachten kann als bestehend aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether. Sie sind *isomerisch.* Die eine derselben wird erhalten, wenn wasserfreie Schwefelsäure auf absoluten Alkohol oder Aether bei niedriger Temperatur einwirkt. Die andere entsteht durch die Zersetzung der ersten. Bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf absoluten Alkohol entzieht 1 Theil Schwefelsäure dem Alkohol die Hälfte seines Wassers, und bildet $\dddot{S} + 1\frac{1}{2}\,\dot{H}$, während 3 Theile Schwefelsäure sich mit dem zurückbleibenden Aether zu $3\,\dddot{S} + 1\frac{1}{2}\,(C^{1}H^{5} + \dot{H})$ verbinden.

Man könnte diese Säure wegen ihrer Zusammensetzung *Aetherschwefelsäure* nennen, und für die aus ihrer Zerlegung entstandene Säure von gleicher Zusammensetzung den Namen *Isoätherschwefelsäure* oder *Isätherschwefelsäure* (von ἴσος, gleich) bilden. Besser aber wäre es vielleicht, statt der langen miſstönenden Namen in diesen Zusammensetzungen für Schwefel den griechischen Namen θεῖον zu wählen, und dann analog mit dem ursprünglich von Herrn **Sertürner**,

für die Weinschwefelsäure gegebenen Namen *Oinothionsäure*, die Namen *Aetherthionsäure* oder *Aethionsäure* und *Isaethionsäure* zu bilden. Die Weinschwefelsäure würde dann in Folge ihrer Zusammensetzung statt *Oinothionsäure* besser *Alkoholthionsäure*, oder zusammengezogen *Alcthionsäure*, kürzer *Althionsäure* heiſsen *).

Die bis jetzt bekannten Verbindungen von Aetherin und Schwefelsäure wären dann folgende:

$2\ddot{S} + Ae + 2\dot{H}$ = Althionsäure (Weinschwefelsäure)
$2\ddot{S} + Ae + \dot{H}$ = Aethionsäure
$2\ddot{S} + Ae + \dot{H}$ = Isaethionsäure
$2\ddot{S} + Ae + \frac{1}{2}\dot{H}$ = schweres Weinöl.

Ein flüchtiger Blick auf die Zusammensetzung dieser Verbindungen zeigt, daſs die bisher mehrfach verbreitete Ansicht, die weinschwefelsauren Salze, wie z. B. den weinschwefelsauren Baryt, als bestehend aus schwefelsaurem Baryt, verbunden mit schwefelsaurem Kohlenwasserstoff (Aetherin), zu betrachten, nunmehr unstatthaft wird, da wir mehrere Verbindungen der Art kennen, deren Zusammensetzung nur in dem Wassergehalte von einander abweicht. Wollte man diese Ansicht, daſs Aetherin die Stelle des Ammoniaks vertreten könne, wie dieſs die Hrrn. Dumas und Boullay behaupten, noch ferner durchführen, so müſste man annehmen, daſs es nicht Aetherin sey, welches diese Eigenschaft besäſse, sondern die Verbindung des Aetherin mit Wasser, und man müſste zugleich annehmen, daſs diese verschiedenen Verbindungen des Aetherins mit Wasser sich zu einander verhalten, wie die verschiedenen Oxydations-

*) Diese Namen würden auch passender für die französische und lateinische Nomenclatur beibehalten werden können.

Digitized by Google

stufen eines Metalls; in denen nämlich das Aetherin als Radical die Stelle des Metalls einnimmt, sich aber nicht, wie dieses, mit Sauerstoff, sondern statt dessen mit Wasser verbindet.

Wenn man aber auch Alkohol und Aether als Verbindungen von Aetherin mit Wasser ansehen kann, und wenn sich auch noch öfter in der organischen Natur ein und dasselbe Radical (sey es, daſs dieſs aus zwei oder aus mehreren einfachen Stoffen besteht) verbunden mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen, zur Bestätigung dieser Ansicht, finden sollte, woran ich nicht zweifle; so wird man dennoch schwerlich deshalb weder den Alkohol, noch den Aether in ihren Verbindungen mit Schwefelsäure als basische Körper betrachten können. Denn die charakteristische Eigenschaft eines basischen Körpers ist die, daſs er sich durch andere stärkere Basen von der mit ihm verbundenen Säure trennen lasse. Aber Alkohol und Aether lassen sich aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure weder durch die stärksten Alkalien ausscheiden, noch ist es mir gelungen, den Alkohol durch Aether, oder den Aether durch Alkohol von der Schwefelsäure zu trennen.

Ueber die Constitution organischer Zusammensetzungen

von

J. J. Berzelius *).

Die Vergleichung der Analysen der Weinphosphorsäure, der Weinschwefelsäure und der Aetherschwefelsäure hat mich in dem Jahresberichte für 1833 zu einer Entwickelung einer

*) Aus einem Briefe an J. L.

Ansicht veranlaſst über die Art, wie die zusammengesetzten Atome erster Ordnung in der organischen Natur betrachtet werden sollen. Aus der Zusammensetzung dieser Säuren scheint mir nehmlich klar hervorzugehen, daſs sie nicht Verbindungen des Aetherins mit Schwefel- und Phosphorsäure seyn können, denn in diesem Falle wäre das Wasser, was man als darin enthalten annimmt, nur chemisch gebundenes Wasser und in den Salzen wäre es Krystallwasser. Da es aber in den weinphosphorsauren Salzen bei + 200° nur zum Theil weggeht, so geht daraus hervor, daſs dasjenige was mit den Elementen des Alcohols zurückbleibt, nicht als Wasser sondern als Wasserstoff und Sauerstoff der Verbindung angehört.

Die von Magnus entdeckte Aetherschwefelsäure kommt grade zur rechten Zeit um dieses zu beweisen: denn ein ätherschwefelsaures Salz wird nicht in weinschwefelsaures verwandelt, indem es ein Atom Wasser verliert, und diese zwei Klassen von Salzen unterscheiden sich von einander auf eine andere Weise als wie Salze mit mehr oder weniger Krystallwasser. Daraus folgt, wie es mir scheint, unwiderleglich, daſs Alcohol und Aether nicht $Ae + 2\dot{H}$ und $Ae + \dot{H}$ sind, und unsere zeitherigen Vorstellungen müssen daher aufgegeben werden.

Wenn man versucht, sich eine Idee über die organischen Zusammensetzungen zu bilden, so haben wir bis jetzt nur einen einzigen unleugbar sicheren und durch unzählige Thatsachen festgestellten Weg: wir müssen nämlich von Vergleichungen unorganischer Verbindungen ausgehen. In der unorganischen Chemie ist man übereingekommen, alle Verbindungen *binärisch*, das heiſst aus einem positiven und einem negativen Bestandtheile entstanden, zu betrachten. So lange wir nur diese beiden Kräfte oder Gegensätze haben, werden wir von selbst darauf hingewiesen, in den or-

Digitized by Google

ganischen Zusammensetzungen von gleichen Grundsätzen auszugehen. Wir sehen gewöhnlich die Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure als unorganische Verbindungen an, und nehmen keinen Anstand jene für ein Oxyd und diese für ein Hydrür eines zusammengesetzten Körpers, $C N + O$ und $C N + H$ anzusehen, und so viel mir bekannt ist, hat nur **Robiquet** die Cyanwasserstoffsäure als eine ternäre Verbindung betrachtet. Hieraus scheint also die Folgerung gezogen werden zu können, daſs der Alcohol und der Aether Oxyde eines zusammengesetzten Radicals sind und zwar Aether $C^2 H^5 + O$. Aus der Zusammensetzung des Holzgeistes ergiebt sich, daſs es das zweite Oxyd des nämlichen Radikals ist $= C^2 H^5 + O$ und wir haben mithin zwischen diesen beiden Oxyden den nämlichen Unterschied wie zwischen $\dot{C}u$ und $\dot{C}u$. Die Aetherarten der Wasserstoffsäuren sind nichts anders als die Chlorüre, Jodüre und Bromüre des nämlichen Radikals, denn $C^4 H^8 + H Cl = C^2 H^5 + Cl$ und mit dem Verhalten in der unorganischen Natur, ganz übereinstimmend, sind die Aetherarten welche Sauerstoffsäuren enthalten, Verbindungen der Säuren mit dem Oxyde $C^2 H^5 O + \ddot{N}$, $C^2 H^5 O + \bar{A}$ u. s. f., ferner ist das Acetal $(C^2 H^5 O)^3 + \bar{A}$ und der Essigäther verhält sich zu diesem wie $\dot{P}b \bar{A}$ zu $\dot{P}b^3 \bar{A}$. Diese schöne Uebereinstimmung mit dem, was uns aus der unorganischen Natur durch leichter wahrnehmbare Verhältnisse bekannt ist, scheint zu zeigen, daſs wir hier auf keinen ganz unrichtigen Pfad gekommen sind.

Wir haben also von dem nämlichen Radikal 2 Oxyde; Oxydul wo 2 At. Radical mit 1 At. Sauerstoff, und Oxyd wo 1 At. von jenem mit 1 At. von diesem verbunden ist. Die Schwefelverbindung fehlt bis jetzt noch, wir haben aber Chlorür-, Bromür, Jodür- und Sauerstoffsalze (wenn sie so genannt werden können).

Aus dieſen Betrachtungen folgt, daſs wir für organiſche Zuſammenſetzungen zwei Arten von Formeln haben müſſen, wovon ich die, der wir uns zeither bedient haben, *empiriſch* nenne, weil ſie nur das einfache Reſultat der Analyſe, ohne alles Raiſonnement darüber, enthält. So z. B. iſt die emp. Formel für Aether $C^4 H^{10} O$. Die andere, die ich *rationell* nennen will, drückt die Vorſtellung der inneren Zuſammenſetzung aus; die rationelle Formel des Aethers wäre demnach $C^2 H^5 + O$; man hat ſie ſeither $C^2 H^4 + \dot{H}$ geſchrieben.

Ueber die Valerianſäure und ihre Verbindungen *).

Von

Dr. Joh. Bartholm. Trommsdorff.

Geſchichtliches.

Vor einigen Jahren machte Pentz die zufällige Entdeckung, daſs das Baldrianwaſſer eine Säure enthielt, indem es nicht nur das Lakmuspapier röthete, ſondern auch eine Mandelemulſion zerſetzte. Dieſes veranlaſste ihn einige Verſuche anzuſtellen, aus welchen er ſchloſs, daſs es Eſſigſäure ſey, die ſich in dieſem Waſſer befinde (s. Brandes Archiv d. Apothekerver. 28. Bd. S. 337).

Späterhin beſchäftigte ſich Grote ebenfalls mit dieſem Gegenſtande (Brandes a. a. O. 32. Bd. S. 160); auch er hatte ſchon früher die ſaure Reaction des Baldrianwaſſers

*) Auszug einer Abhandlung in Trommsdorffs neuem Journal d. Pharmacie 26. B. 1. Stück, welchen der Verfaſſer uns für die Annalen mitzutheilen die Güte hatte. d. R.

bemerkt, ohne weiter darauf zu achten, bis er durch den Aufſatz von Pentz veranlaſst wurde, einige Versuche darüber anzustellen. Er erhielt allerdings eine eigenthümliche Säure, die er auch concentrirte, und mit einigen Basen verband. Diese Säure ſand sich nicht nur in dem Wasser, das aus alten Wurzeln bereitet war, sondern auch in dem aus frischen Wurzeln (a. a. O. 38. Bd. S. 4), woraus denn hervorging, daſs diese Säure nicht erst während des Trocknens und der Aufbewahrung der Wurzeln entstanden war. Ferner ſand Grote auch, daſs das ätherische Baldrianöl sauer reagirte, und daſs es selbst durch sechsmaliges Schütteln mit Wasser nicht die Eigenschaft verlor, das Lakmuspapier zu röthen. Er läſst es übrigens unentschieden, ob die erhaltene Säure eine eigenthümliche Säure, oder ob sie eine durch Baldrianöl modificirte Essigsäure sey.

Ich wurde hierdurch nun auch veranlaſst, eine Reihe Versuche über diesen Gegenstand anzustellen (s. neues Journ. d. Pharm. 24. Bd. 1. St. S. 134) und weiter zu verfolgen. Indem ich dieselben Erscheinungen wahrnahm die Grote beobachtet hatte, gelangte ich zu der Ueberzeugung, daſs die aus der Baldrianwurzel durch Destillation erhaltene Säure wirklich eine eigenthümliche Säure sey; daſs ferner solche zwar auch dem ätherischen Baldrianöl fest anhänge, allein doch durch Schütteln mit Talkerde von demselben vollkommen getrennt werden könne, ohne daſs das Oel aufhör. Baldrianöl zu seyn. Diese Säure bot sehr interessante Erscheinungen dar, die mich zu einer Fortsetzung der Versuche bewogen, die ich hier vorlege.

Darstellung der Säure.

Eine nicht zu kleine Quantität trockner zerschnittener Baldrianwurzel, Valeriana officinalis L. (50 bis 100 Pfund) übergieſst man in einer zweckmäſsigen Destillirgeräthschaft

mit der nöthigen Menge Wasser, und destillirt auf die bekannte Weise. Von dem Destillat sondert man das ätherische Oel ab, welches auf dem Wasser schwimmt, und benutzt es als Oleum valerianae aethereum zum Arzneigebrauche. Es würde überflüssig seyn, die bekannten Eigenschaften dieses Oels zu beschreiben; ich will daher nur bemerken, daſs es sehr sauer reagirt, und eine bedeutende Menge Valeriansäure enthält, die jedoch nicht constant ist, sondern sehr variirt. Will man die in diesem Oele enthaltene Menge Säure gewinnen, so schüttelt man es eine Zeitlang stark mit kohlensaurer Talkerde und Wasser, und destillirt es dann ab. Es geht jetzt ein völlig farbloses ätherisches Oel über, das zwar noch den eigenthümlichen Baldriangeruch, aber bei weitem nicht in der vorigen Intensität besitzt, auch ist der Geruch weniger unangenehm. Dieses Oel, so wie das mit überdestillirte Wasser reagirt durchaus nicht mehr sauer. Ich brauche wohl nicht zu erinnern, daſs das von Säure befreiete Oel durchaus nicht statt des gewöhnlichen Baldrianöls als Arzneimittel gebraucht werden darf, wenigstens nicht eher, bevor durch ärztliche Versuche seine medicinischen Kräfte näher bestimmt worden sind; denn es ist sehr wahrscheinlich, daſs die in dem Oele enthaltene Säure ein sehr wichtiges Agens ist.

Wenn man, nachdem das Oel abdestillirt worden ist, eine der angewandten Menge Talkerde entsprechende Menge Schwefelsäure zusetzt und von neuem destillirt, so geht die Valeriansäure über.

Man kann aber auch die Valeriansäure aus dem Wasser abscheiden, von dem man das Oel abgenommen hat. Dieses Wasser reagirt sehr sauer und riecht stark nach Baldrian. Man zersetzt es so lange mit einfach kohlensaurem Natron, bis alle saure Reaktion verschwunden ist, und verdunstet die Flüssigkeit in einer Porzellanschale, was freilich ein lang-

Digitized by Google

weiliges Geschäft ist. Während dem Abdunsten verbreitet sich ein starker Baldriangeruch, die Flüssigkeit bedeckt sich mit einer schillernden Haut, die sich an die Seitenwände festsetzt und dunkel färbt. Sie entsteht aus dem noch im Wasser aufgelöst gebliebenen ätherischen Baldrianöl, das durch den Sauerstoff der Luft verharzt worden ist, und beträgt sehr wenig am Gewichte. Man filtrirt die Flüssigkeit nochmals, und verdunstet sie von neuem bis sie dicklich wird, worauf man sie in einer Tubulatretorte mit so viel concentrirter Schwefelsäure, die mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden, übergieſst, als zur Neutraliſation des angewandten Natrons erforderlich ist. Ein Ueberschuſs von Schwefelsäure verursacht indessen keinen Nachtheil.

Beim Hinzukommen der Schwefelsäure trübt sich die Flüssigkeit sogleich, und es scheidet sich auf der Oberfläche eine farblose gleichsam ölartige Flüssigkeit ab, welche die Valeriansäure ist. Man destillirt nun bei gelinder Wärme. Anfangs geht eine milchichte Flüssigkeit über, die späterhin ganz hell wird, und das Destillat sondert sich in zwei Theile, einen wie ein ätherisches Oel obenauf schwimmenden, und einen wäſsrigen. Beide sind nichts anders als Valeriansäure; die erste Flüssigkeit ist nichts anders als concentrirte Valeriansäure, die andere ist Wasser, das mit Valeriansäure gesättigt ist. Ich werde die erste ölige Valeriansäure nennen.

Die ölige Valeriansäure kann 20 bis 25 Procent Wasser enthalten, von dem sich zwar der gröſste Theil, aber nicht alles entfernen läſst. Durch Rectification über Kohle verliert die ölige Säure weder ihren Geruch, noch wird sie wasserfrei.

Wenn man in eine Tubulatretorte geschmolzenes gepulvertes Chlorcalcium bringt, und so viel von der öligen Säure aufgieſst, als es einsaugen kann, und dann bei gelinder

Digitized by Google

Wärme destillirt, bis der Rückstand trocken ist, so finden sich in der Vorlage zwei Flüssigkeiten, eine weiſse leichtere, die wie ein Oel obenauf schwimmt, und eine schwerere braune. Schüttelt man das Ganze untereinander, so trennt sich nach einiger Zeit erstere bald wieder von der zweiten, und schwimmt wieder obenauf. Sie scheint eine etwas modificirte Valeriansäure zu seyn, und reagirt auf Salzsäure, die ihr jedoch wohl nur mechanisch anhängt: denn schüttelt man sie einige Male mit Wasser, so reagirt dann die Säure nicht mehr auf salpetersaures Silber.

Die braune Flüssigkeit besitzt einen sehr stechenden Geruch, riecht nach Valeriansäure, und enthält viel Salzsäure. Ich behalte mir vor, diese Erscheinungen zum Gegenstande einer besondern Untersuchung zu machen.

Am besten läſst sich noch die ölige Valeriansäure durch Rectification für sich vom Wasser befreien. Man schüttet sie in eine Tubulatretorte, und destillirt bei gut gekühlter Vorlage über der Lampe. Anfangs geht eine milchichte Flüssigkeit über, auf der ölige Tropfen schwimmen, dann aber sind die übergehenden Tropfen klar. Sobald man das bemerkt, unterbricht man die Destillation, legt eine neue Vorlage an, und erhält nun bis zuletzt eine farblose ölige Säure. Setzt man derselben Wasser zu, so nimmt sie davon allmälig 20 Procent auf, ohne ihre ölige Beschaffenheit zu verlieren.

Unterwirft man die durch Rectification vom Wasser befreiete Säure einer neuen Destillation, so gehen die Tropfen gleich vom Anfange an klar und ohne milchicht zu seyn, über, und in der Retorte bleibt kein Rückstand.

Destillirt man 1 Theil ölige Säure, mit 2 Theilen Wasser, so erfolgt ein heftiges Stoſsen, und es schleudert mit der öligen Säure jedesmal eine Portion Wasser in die Vorage über.

Google

Eigenschaften der öligen Säure.

Die rectificirte möglichst vom Wasser befreiete Säure besitzt folgende Eigenschaften:

Sie stellt eine *farblose, dünne, ölige Flüssigkeit* dar. Ihr Geruch ist *eigenthümlich*, zwar dem Geruch der Baldrianwurzel und des ätherischen Baldrianöls sehr ähnlich, jedoch auch wieder davon verschieden, und fast unangenehmer. Dieser Geruch ist der Säure eigenthümlich, und läſst sich weder durch wiederholtes Abziehen über Kohle, noch sonst auf eine andere Art davon entfernen. Verbindet man die Säure mit einer Base, so nimmt die Intensität des Geruchs zwar ab, verschwindet aber nie ganz, und der Geruch tritt wieder mit voller Stärke auf, sobald die Valeriansäure durch eine andere Säure wieder von der Base getrennt wird.

Der *Geschmack* der Säure ist ungemein scharf, sehr sauer und widrig, und bringt auf der Zunge eine Empfindung eigner Art hervor, die man spät wieder los wird. Die in vielem Wasser gelöste Säure schmeckt weniger scharf, und hinterläſst auf der Zunge eine süſslichte Empfindung, wie eine zuckerichte Flüssigkeit.

Das *specif. Gewicht* der öligen Säure bei 26″ 6‴ Barom. und + 10° Cent. ist 0,944.

Die Säure bleibt selbst noch bei einer künstlichen Kälte von ÷ 21° C tropfbarflüssig. Ob sie in noch tiefern Kältegraden erstarrt, habe ich noch nicht versucht.

Im Platinlöffel erwärmt läſst sich die ölige Säure leicht entzünden, brennt mit einer intensiven Flamme ohne Rauch, und ohne Rückstand zu hinterlassen.

Auf Papier getröpfelt macht die Säure ölartige Flecken, die in der Wärme wieder vollständig verschwinden.

Der *Siedepunkt* der öligen Säure bei 27″ 6‴ Barom. ist 132° C. Schon früher aber fängt die Säure an stark zu

dampfen. Die Säure, welche viel Wasser enthält, siedet weit früher.

Die Säure röthet das Lakmuspapier so stark wie eine Mineralsäure, das geröthete Papier wird aber durch Liegen in warmer Luft bald wieder blau.

Ein Theil der möglichst entwässerten öligen Säure braucht zur völligen Auflösung bei + 12° C, 30 Theile Wasser. Daſs die Säure selbst aber 20 Procent Wasser aufnehmen kann, ist oben erwähnt worden.

Im *Alkohol* löset sich die Säure in jedem Verhältnisse auf. Eine Lösung aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser trübt sich, wenn man Wasser zusetzt. Beim fortgesetzten Zugieſsen von Wasser und Umschütteln erfolgt aber bald eine klare Lösung.

In *Terpentinöl* löset sich die ölige Säure nicht; das geschüttelte Gemenge ist trübe und milchicht, und nach einiger Zeit sondert sich die Säure wieder ab.

Auch gegen *Olivenöl* verhält sich die Säure gleichermaaſsen.

In *concentrirter Essigsäure* (1,07) löset sich die ölige Säure schnell und in bedeutender Menge.

Rauchendes Schwefelsäurehydrat färbt sich gleich dunkelgelb beim Zusatz der öligen Säure. Beim Erhitzen entwikkelt sich schwefligtsaures Gas, und das Ganze wird verkohlt.

Rauchende Salpetersäure wirkt kaum auf die ölige Valeriansäure ein. Selbst bei öfters wiederholter Destillation mit dieser Säure, schien die Valeriansäure kaum einige Veränderung erlitten zu haben.

Jod wird von der Säure aufgelöst, ohne daſs ein Fulminiren entsteht. Wasser scheidet einen Theil des gelösten Jods wieder ab. Destillirt man die Auflösung des Jods in Valeriansäure, so geht eine gelbe Flüssigkeit über, die aus Hydriodsäure und Valeriansäure besteht, auf der einige Jod-

blättchen schwimmen. Im Rückstande bleibt unveränderte Valeriansäure.

Kampfer löset sich in der öligen Valeriansäure zwar sehr langsam, aber vollständig und reichlich auf. Die Auflösung ist dickflüssig, ungefärbt und läſst sich unverändert destilliren. Schüttelt man sie aber mit 30 Theilen destillirtem Wasser, so scheidet sich der Kampfer bald wieder aus.

Analyse der öligen Valeriansäure.

Ich hatte eine Probe von der öligen Valeriansäure, so wie etwas valeriansauren Baryt meinem hochverehrten Freunde, dem Hrn. Professor Liebig mitgetheilt, und dieser hatte die Güte, durch seinen sehr geschickten Assistenten, Herrn Carl Ettling, die Analyse dieser Säure vornehmen zu lassen. Daſs man dieser Analyse völliges Zutrauen schenken darf, dafür bürgt der Name des würdigen Liebig, der mir in einem Schreiben versichert, daſs die Versuche des Herrn Ettling mit einer Sorgfalt und Genauigkeit ausgeführt seyen, daſs er auf seine eignen Arbeiten kein gröſseres Zutrauen haben könne Meine nachherigen Untersuchungen der valeriansauren Salze dienen ebenfalls zur Bestätigung der Richtigkeit derselben.

Hier folgen nun die Versuche des Hrn. Ettling.

Die Analyse der öligen Valeriansäure ward in dem Apparate des Hrn. Prof. Liebig auf die Art bewerkstelligt, daſs man die in kleinen tarirten Glaskügelchen abgewogene Säure mit dem frisch geglühten Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre schichtete.

I. 0,327 Gramm Säure gaben 0,298 Wasser und 0,688 Kohlensäure.

II. 0,396 Gramm Säure gaben 0,354 Wasser und 0,838 Kohlensäure.

Bei der Berechnung dieser Resultate auf 100 Theile Säure und hieraus auf den entsprechenden Kohlenstoff und Wasserstoff, erhält man:

	I.	II.
C	58,1769	58,5139
H	10,1258	9,9327
O	31,6972	31,5532
	100,000	100,000

Die zu diesen Analysen verwandte Säure konnte noch eine gewisse Menge Wasser, entweder als Hydratwasser, oder als blos aufgelöstes Wasser enthalten, da nach Hrn. Hofr. Trommsdorffs brieflicher Mittheilung an Hrn. Prof. Liebig dieselbe 20 — 25 Proc. Wasser aufnehmen kann, ohne ihre ölige Beschaffenheit zu verlieren und dieses sich durch die gewöhnlichen Entwässerungsmittel, als Chlorcalcium etc. nicht entfernen läſst, ohne daſs die Säure zersetzt wird. Eine Analyse der an Basen gebundenen Säure muſste darüber Aufschluſs geben.

Man wählte dazu die Verbindung mit Baryt und die mit Silberoxyd.

Zur Darstellung des valeriansauren Baryts gab man eine gewisse Menge der Säure mit 40 — 50 Theilen Wasser in einen Glaskolben, und setzte unter gelindem Erwärmen so lange mit Wasser feingeriebenen kohlensauren Baryt hinzu, als noch Aufbrausen erfolgte und sich keine Oelstreifen mehr an den Wänden des Kolbens zeigten; zuletzt ward noch mit einem kleinen Ueberschuſs von kohlensaurem Baryt gekocht. Nach gelindem Verdunsten der filtrirten, hellen, ungefärbten Flüssigkeit stellte man dieselbe an einen mäſsig warmen Ort zum Krystallisiren über Schwefelsäure unter eine Glasglocke, wo denn nach einigen Tagen alles zu einer weiſsen Krystallmasse erstarrte. Das feingeriebene lufttrockne Salz ward

nun in dem von Hrn. Prof. Liebig Bd. V S. 139 dieser Annalen beschriebenen Apparate einem beständigen Strome trockner Luft ausgesetzt, um es von seinem Krystallwasser zu befreien. Man setzte das Salz zuerst der Hitze des kochenden Wassers und zuletzt der eines Bades von salzsaurem Kalk aus, welches eine Temperatur von 130° Cels hatte und erhielt es darin so lange, bis mehrere auf einander folgende Wägungen keinen Verlust von Krystallwasser mehr anzeigten. Die Menge des weggegangenen Wassers ward nicht bestimmt, denn das erhaltene Resultat würde nicht für zuverlässig haben gelten können, da das Salz nicht in Form von wohlausgebildeten Krystallen erhalten worden war.

Ausmittelung des Mischungsgewichtes des valeriansauren Baryts.

Von dem auf die eben angeführte Art entwässerten Salz wurden gewisse Mengen in einem tarirten Platintiegel abgewogen, über der Flamme einer Berzelius'schen Weingeistlampe nach und nach bis zum Glühen erhitzt und so lange darin erhalten, bis der Rückstand völlig weiſsgebrannt war. Das Salz blähte sich hierbei etwas auf, gab nach Valeriansäure riechende, mit gelber Flamme brennende Dämpfe aus und endlich schwärzte es sich, wobei mit blauer Flamme brennendes Gas erschien. Bei einem Verbrennungsversuch, den man mit dem nicht entwässerten Salz in einer kleinen Retorte anstellte, schmolz das Salz, gab, so lange es weiſs blieb, etwas sauer reagirendes Wasser nebst einigen Tropfen öliger Säure und zuletzt, als es sich verkohlte, mit blauer Flamme brennendes Gas, wovon ein kleiner Theil durch Schütteln mit kaltem Wasser verschwand.

Der bei der Verbrennung im Patintiegel bleibende Rückstand war blendend weiſs und löste sich in verdünnter Salzsäure unter Brausen ohne den geringsten Rückstand auf.

Digitized by Google

I. 1,653 Gr. valer. Baryt gaben 0,964 kohlensauren Baryt
II. 1,177 — — — — 0,687 — — —

Zieht man die mit dem Baryt verbundene Kohlensäure von dem kohlensauren Baryt und den Baryt von dem valeriansauren Baryt ab, so ergiebt sich für die Zusammensetzung des Salzes:

I.	0,747	II.	0,533 Baryt
	0,906		0,644 Valerianasäure

oder für 100 Theile Säure im Mittel 82,5806 Baryt, welcher 8,6301 Sauerstoff enthält, und für das Mischungsgewicht des valeriansauren Baryts 956,880 Baryt
1158,207 Valeriansäure
2115,087 valerians. Baryt.

Ausmittelung des Mischungsgewichtes des valeriansauren Silberoxydes.

Dieses Salz ward dargestellt durch Vermischung einer Lösung des salpetersauren Silberoxydes mit der des valeriansauren Baryts, bis letzterer etwas im Ueberschuſs war. Es schieden sich weiſse käsige Flocken aus, die nach einigen Tagen krystalliniaches Gefüge annahmen. Sorgfältig auf einem Filter ausgewaschen und zwischen Flieſspapier getrocknet, ging ihre ursprüngliche Farbe in's Grauweiſse über. Bevor sie der Analyse unterworfen wurden, trocknete man dieselben bei 130° Cels. in dem oben angeführten Apparate, bis nichts mehr an Gewicht verloren ging.

0,803 Gramm, im Platintiegel verbrannt, gaben 0,417 metallisches Silber. Rechnet man hierzu den Sauerstoff, mit welchem dasselbe im Salz als Oxyd verbunden gewesen, und zieht man die Menge des Oxydes von der des verbrannten Salzes ab, so bestand dasselbe aus:

0,3552 Valerianasäure
0,4478 Silberoxyd
0,8030

oder 100 Theile Säure sind von 126,06 Silberoxyd gesättigt, welches 8,6842 Sauerstoff enthält. Für das Mischungsgewicht der Valerianasäure ergiebt sich aus dieser Analyse die Zahl 1151,429 *).

Die Analyse des valeriansauren Baryts durch Verbrennung mit Kupferoxyd

war, wie die der öligen Säure, in dem Apparat des Hrn. Prof. Liebig angestellt; ehe man aber zur Verbrennung schritt, brachte man die mit dem Gemisch des trocknen Salzes und noch warmem Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre in, bis zu 100° Cels erwärmten Sand, setzte sie mit der, Annalen der Pharmacie Bd. III. beschriebenen Hand-Luftpumpe in Verbindung und machte sie 8 — 10mal luftleer, um alle während des Mischens und Einfüllens etwa hinzugekommene Feuchtigkeit zu entfernen.

I.	1,146 Gr. Salz	gaben	0,546 Wasser	u.	1,324 Kohlensäure
II.	1,202 —	—	0,569 —	—	1,392 —

Bei der Verbrennung des valeriansauren Baryts für sich allein ward gefunden, daſs (im Mittel aus zwei Versuchen) 2,830 Gr. valerians. Baryt 1,651 Gr. kohlensauren Baryt geben; die der Verbrennung mit Kupferoxyd unterworfenen Mengen Salz enthielten demnach:

*) Es bleibt noch anzuführen übrig, daſs das valeriansaure Silber in Wasser löslich und aus der Lösung bei gelindem Verdunsten krystallisirbar ist. Als man das durch Niederschlagen erhaltene Silbersalz abfiltrirte und aussüſste, verminderte sich dasselbe nicht unmerklich und die Waschwasser, in gelinder Wärme verdunstet, lieferten weiſse, etwas metallisch glänzende Blättchen, die mit Schwefelsäure zerlegt, den Geruch der Valerianasäure ausgaben. Eine Analyse derselben wäre nicht uninteressant gewesen, allein die erhaltenen Krystalle waren in zu geringer Menge.

I. 0,628 Säure und 0,518 Baryt

II. 0,658 — — 0,544 —, welcher letztere, als kohlensaurer Baryt in der Verbrennungsröhre zurückbleibend,

I. 0,1498

II. 0,1571 Kohlensäure enthielt, welche der mittelst Aetzkali-Lauge aufgefangenen zugerechnet werden muſs.

Die Verbrennung des valeriansauren Silberoxyds mit Kupferoxyd

ward mit Beobachtung derselben Vorsichts-Maaſsregeln, wie beim valerians. Baryt, ausgeführt. 0,947 Gr. Silbersalz gaben 0,964 Kohlensäure und 0,365 Wasser.

In der verbrannten Quantität Salz waren, wenn man die bei der Verbrennung des Salzes im Tiegel gefundenen Zahlen zu Grunde legt, enthalten:

0,5282 Silberoxyd
0,4188 Valerianasäure.

Berechnet man nun die erhaltenen Quantitäten Kohlensäure und Wasser auf 100 Theile der Säure, daraus die entsprechenden Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff, und nimmt man endlich was an 100 fehlt als Sauerstoff an, so ergiebt sich für die Zusammensetzung der wasserfreien Valerianasäure:

	aus dem Barytsalz: I.	II.	aus dem Silbersalz:
C	64,8564	65,0901	63,6472
H	9,6604	9,6083	9,6837
O	25,4831	25,3015	26,6689

Wenn man diese Zahlen auf das gefundene Mischungsgewicht berechnet, so erhält man folgende theoretische Zusammensetzung:

				in 100 Theilen
10	Atom	C	764,37	64,9598
18	—	H	112,31	9,5446
3	—	O	300,00	25,4955
			1176,68	100,000

Bei der Vergleichung dieser Resultate mit jenen aus der Analyse der öligen Säure sieht man leicht, daſs die Differenzen beider Analysen von einem Wassergehalte der öligen Säure herrühren. Berechnet man die dort erhaltenen Zahlen auf Atome und aus diesen wieder die Zusammensetzung in 100 Theilen, so erhält man:

			Berechnet	Gefunden
10 At.	C	764,370	59,2918	58,3454
20 —	H	124,796	9,6803	10,0292
4 —	O	400,000	31,0278	31,6252
		1289,166	100,000	100,000

welche Zahlen sich allzusehr denen durch die Analyse gefundenen nähern, als daſs man darüber zweifelhaft seyn könnte, ob das 1 At Wasser, welches die ölige Säure enthält, als blos aufgelöstes Wasser, oder als Hydratwasser anzunehmen sey.

Nachdem ich nun die Versuche des Herrn Ettling mitgetheilt habe, fahre ich in der Erzählung meiner Untersuchung fort.

Verbindungen der Valeriansäure mit Basen.

Daſs die Valeriansäure mit Basen in Verbindung tritt, und damit wirkliche Salze constituirt, habe ich bereits schon früher bemerkt, und Herr Ettling hat von denselben, wie wir eben gesehen haben, zwei analysirt.

Im Allgemeinen besitzen die valeriansauren Salze folgende Eigenschaften: sie besitzen einen eigenthümlichen Geruch, und einen süſsen, bisweilen hintennach stechenden Geschmack. Sie sind theils luftbeständig, theils verwittern sie, theils zerflieſsen sie auch wohl in feuchter Luft. Mehrere lassen sich in deutlichen Krystallen darstellen, andere hingegen können blos als Salzrinden von unbestimmter Form oder als salzichte Massen erhalten werden. Die meisten füh-

Digitized by Google

len sich gleichsam etwas fettig an. Im Wasser sind sie theils leicht, theils schwerauflöslich, auch lösen sich die meisten im Alkohol auf. Im Feuer werden sie zersetzt, wobei anfangs oft ein wenig Valeriansäure unverändert entweicht. Versetzt man die concentrirte Lösung eines Valerianats mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Arseniksäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure oder Essigsäure, so scheidet sich augenblicklich die ölige Valeriansäure ab. Die Benzoesäure hingegen bewirkt keine Zersetzung der valeriansauren Salze, sondern vielmehr zersetzt die Valeriansäure die Benzoenate. Auch alle Carbonate werden von der Valeriansäure zersetzt.

Eigentlich saure valeriansaure Salze habe ich nicht darstellen können, sondern blos neutrale.

Valeriansaures Natron. Wenn man die ölige Säure mit Wasser und zerriebenem einfach kohlensaurem Natron schüttelt und die Mischung erwärmt, so entweicht die Kohlensäure mit Aufbrausen. Die weder sauer noch alkalisch reagirende Flüssigkeit ist ungefärbt und giebt beim Verdunsten durchaus keine Krystalle, auch dann nicht, wenn man einen Ueberschuſs von Säure hineinbringt, die sich übrigens wieder verflüchtigt. Man erhält bei langsamem Verdunsten eine weiſse Masse, die sich fettig anfühlt und süſs schmeckt, fast wie Baldrian-Oelzucker. Läſst man sie mit wenig Wasser übergossen in einer Trockenstube stehen, so bleibt nach dem Verdunsten des Wassers das Salz als eine kugelförmig zusammengehäufte Masse zurück, die fast das Ansehen wie Blumenkohl besitzt. Das Salz löset sich reichlich und sehr leicht im absoluten Alkohol auf, zieht an der Luft stark Feuchtigkeit an, zerflieſst endlich, und ist im Wasser sehr löslich. Es wird bei + 130° C. sehr weich, flieſst bei 140° zu einer wasserhellen Flüssigkeit, ohne die Säure zu verlie-

Digitized by Google

ren und erstarrt beim Erkalten zu einer feſten schneeweiſsen Masse.

1,902 Grm. geschmolzenes wasserleeres valeriansaures Natron im Platintiegel über der Berzelius'schen Lampe behutsam geschmolzen, wurde, nachdem es zerflossen, bei fortgesetztem Erhitzen schwärzlicht, gab dann Dämpfe aus, die erst wie Valeriansäure, nachher wie Brennzessiggeist rochen, und beim Entzünden mit dichter gelber Flamme brannten. Beim fortgesetzten Glühen blieb im Tiegel eine schneeweiſse geschmolzene Masse zurück, die in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt Kohlensäure entwickelte, und nach behutsamem Verdunsten und Schmelzen 1,120 wasserleeres neutrales schwefelsaures Natron = 0,4795 Natron hinterlieſs. Hieraus ergaben sich

			Gefunden		Berechnet
0,4795	Natron	—	25,263	—	25,225
1,4226	Valeriansäure	—	74,737	—	74,775
1,9021	valerians. Natron.		100,000		100,000.

Valeriansaures Kali. Man erhält es wie das vorige Salz. Es ist neutral, nicht krystallisirbar, schmeckt sehr süſs, zerflieſst in feuchter Luft, und ist im Wasser und im Alkohol sehr löslich. Es schmilzt bei 140° C., ohne seine Säure zu verlieren, wird aber in höherer Temperatur zersetzt.

Zwei Gramm geschmolzenes valeriansaures Kali, im Platintiegel zersetzt, hinterlieſsen ein völlig weiſses kohlensaures Kali, das im Wasser gelöst, mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne verdunstet, (wobei ein kleiner Zusatz von Ammoniak gegeben, wegen eines kleinen Ueberschusses von Schwefelsäure) 1,248 geschmolzenes schwefelsaures Kali = 0,674 Kali gab. Hieraus folgt:

Digitized by Google

		Gefunden		Berechnet
0,674 Kali	—	33,70	—	33,736
1,326 Säure	—	66,30	—	66,264
2,000	—	100,00	—	100,000

Valeriansaures Ammoniak. Schüttelt man die ölige Valeriansäure mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so entsteht ein starkes Aufbrausen. Setzt man einen Ueberschuſs von Ammoniak zu, und läſst die Lösung in der gelindesten Wärme verdunsten, so geht dennoch ein Theil Ammoniak wieder fort, und die syrupartige Flüssigkeit reagirt sauer. Giebt man wieder überschüssiges Ammoniak zu, und stellt die Flüssigkeit unter eine groſse Glasglocke neben eine Schale, die mit starkem liquiden Aetzammoniak gefüllt ist, so krystallisirt valeriansaures Ammoniak in mit der Base zusammenhängenden, oben strahlenförmig auseinander laufenden weiſsen Nadeln, von süſsem, hintennach scharfem Baldriangeschmack und Geruch. An der Luft verliert aber das Salz wieder etwas Ammoniak, und reagirt dann wieder sauer. Im Wasser und Alkohol ist es sehr löslich. Es schmilzt sehr leicht, und verflüchtigt sich in starken weiſsen Dämpfen. Im Platintiegel bleibt eine Spur Kohle zurück, die aber bald vollständig verschwindet. Ich konnte dieses Salz nicht von constanter Beschaffenheit erhalten, und habe es deshalb keiner Analyse weiter unterworfen.

Valeriansaurer Kalk. Wenn man die ölige Valeriansäure mit Wasser erwärmt, und allmählig mit Wasser zerriebenen kohlensauren Kalk unter fleiſsigem Umschütteln zusetzt, so lange bis sich nichts mehr auflöst, und bis die öligen Streifen verschwunden sind, so erhält man nach dem Filtriren eine farblose neutrale Flüssigkeit, welche durch gelindes Verdunsten in kleinen Prismen krystallisirt, die sich

in sternförmigen Gruppen zusammensetzen. Bei solcher Verdunstung trocknet alles zu einer krümlichen weiſsen Masse ein.

Der valeriansaure Kalk besitzt einen stark süſslichten Geschmack; die Krystalle verwittern in warmer Luft, bleiben aber in feuchter Luft unverändert. Im Wasser löset sich dieses Salz leicht, auch im wäſsrigem Alkohol, allein schwieriger im absoluten Alkohol. Bei 140° C. wird es weich, fängt aber schon an Säure zu verlieren, in einer höheren Temperatur flieſst es, wird aber ganz schwarz; es entwickeln sich nun starke Dämpfe, die mit dichter heller Flamme brennen; der kohlige Rückstand wird bei fortgesetztem Glühen weiſs, und verhält sich wie kohlensaurer Kalk.

Zur Analyse wurde erst der zerriebene valeriansaure Kalk einer Temperatur von 130° C. ausgesetzt, und dann unter die Glocke einer Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht, und die Luft evacuirt.

1,92 Grammen dieses wasserleeren Salzes hinterlieſsen nach der Zersetzung weiſsen kohlensauren Kalk, der, nachdem derselbe wieder mit concentrirter kohlensaurer Ammoniaklösung wiederholt befeuchtet, eingetrocknet und bis zum schwachen Glühen erhitzt worden, 0,798 Gr. an Gewicht betrug = 0,451. Folglich

		Berechnet		Gefunden
0,451 Kalk	—	23,38	—	23,503
1,469 Säure	—	76,62	—	76,497
1,920	—	100,00	—	100,000

Valeriansaurer Baryt. Wird auf gleiche Weise dargestellt wie der valeriansaure Kalk. Dieses Salz zeichnet sich ebenfalls durch einen eigenthümlichen dem Baldrian-Oelzucker ähnlichen Geschmack aus. Die Krystalle bestehen aus Prismen, lösen sich leicht im Wasser und bleiben an der Luft unverändert.

Herr Ettling fand nach den oben angeführten Versuchen im Mittel:

82,5806 Baryt
100,0000 Valeriansäure

182,5806

Dieses giebt auf hundert berechnet:

45,23 Baryt
54,77 Valeriansäure

100,00

Valeriansaurer Strontian. Dieses Salz schieſst nach gelindem Verdunsten der Auflösung in länglichten vierseitigen Tafeln an, die in warmer Luft verwittern. Es löset sich im Wasser ziemlich leicht auf, auch ist es im Alkohol löslich, und diese Lösung brennt mit carminrother Flamme. Der Geschmack ist süſslicht, etwas scharf. Ich habe das Verhältniſs seiner Bestandtheile nicht durch einen directen Versuch bestimmt, sondern blos berechnet. Hundert Theile enthalten:

35,841 Strontian
64,159 Valeriansäure

100,000

Valeriansaure Beryllerde. Die kohlensaure Beryllerde löset sich in der öligen Säure beim Zusatz von Wasser und mäſsiger Erwärmung leicht auf. Die Auflösung giebt durchaus keine Krystalle. Beim Verdunsten bildet sich erst auf der Oberfläche eine zähe, zusammenhängende Haut, und endlich trocknet das Ganze zu einer durchsichtigen Masse ein, die wie Mimosengummi aussieht. Der Geschmack ist höchst süſs, hintennach zusammenziehend. An der Luft bleibt das Salz unverändert. Hundert Theile desselben enthalten (berechnet)

Digitized by Google

21,694 Beryllerde
78,306 Valeriansäure

100,000

Valeriansaure Zirkonerde. Nur bei gelindem Kochen ist die Zirkonerde in der Valeriansäure auflöslich; aber nur sehr wenig ist auflöslich, und die Auflösung reagirt sehr sauer, schmeckt aber doch etwas süſslicht. Bei gelinder Verdunstung verflüchtigt sich ein groſser Theil der Valeriansäure, und man erhält keine Krystalle, sondern nur eine weiſse trockne Masse, die sich nicht vollständig wieder in Wasser auflöst. Die Zirkonerde scheint wenig Affinität zur Valeriansäure zu besitzen. Wenn sich eine neutrale valeriansaure Zirkonerde darstellen lieſse, so würde diese bestehen aus:

24,703 Zirkonerde
75,297 Valeriansäure

100,000

Valeriansaure Thonerde. Wenn man reines, nicht geglühtes Thonerdehydrat mit öliger Valeriansäure zusammenbringt, so wird die Säure schnell eingesogen. Schüttelt man das Ganze mit heiſsem Wasser, so erfolgt keine Auflösung, sondern in der Flüssigkeit schwimmt eine in Flocken zertheilte Masse, die sich bald zu Boden setzt, dann beim Erkalten fest wird, und wie geschmolzener und wieder erstarrter Talg aussieht. Kochendes Wasser löset davon kaum eine Spur auf, auch ist sie in kochender Valeriansäure nicht auflöslich. Sie ist sehr zerreiblich, schmeckt ein wenig süſslich, und ist im Alkohol unauflöslich.

Dasselbe Salz bildet sich, wenn in wäſsrige erwärmte Valeriansäure Thonerdehydrat in kleinen Antheilen eingetragen wird. Es ist valeriansaure Thonerde, die mit Schwefelsäure destillirt unveränderte Valeriansäure giebt.

Die Valeriansäure schlägt weder aus der schwefelsauren

Thonerde, noch aus der Lösung des Chloraluminium etwas nieder, wohl aber bewirkt das valeriansaure Kali oder Natron in beiden einen Niederschlag von valeriansaurer Thonerde.

1,9 Grammen wasserfreie valeriansaure Thonerde hinterlieſsen beim Zersetzen im Platintiegel 0,29 Gr. schneeweiſse Thonerde zurück.

		gefunden		berechnet
0,29 Thonerde	—	15,2631	—	15,596
1,61 Valeriansäure	—	84,7369	—	84,404
1,90	—	100,0000	—	100,000

Valeriansaure Talkerde. Ein neutrales Salz, welches in schönen durchsichtigen Prismen anschieſst; die sich büschelweise gruppiren, in warmer Luft verwittern, in feuchter Luft aber unverändert bleiben. Aber nur beim freiwilligen Verdunsten erhält man Krystalle, sonst nur unförmliche Salzrinden. Der Geschmack dieses Salzes ist überaus süſs, welches um so auffallender ist, da die Talkerde sonst sehr bitter schmeckende Salze bildet. Der Alkohol löset die valeriansaure Talkerde nur in geringer Menge auf. Im Feuer wird das Salz leicht zersetzt, und hinterläſst nach langem Glühen eine weiſse Talkerde zurück. Berechnet bestehen 100 Thl. der wasserleeren valeriansauren Talkerde aus:

18,231	Talkerde
81,769	Valeriansäure
100,000	

Valeriansaures Bleioxyd. Das metallische Blei wird von der Valeriansäure nur sehr langsam angegriffen, nnd auch das kohlensaure Bleioxyd löset sich in der wäſsrigen Valeriansänre erst nnr beim Kochen auf; die ölige Säure aber verbindet sich schneller damit, zu einer Masse, die in vielem kochenden Wasser löslich ist. Setzt man mehr Bleioxyd hinzu, so scheidet sich ein basisches unlösliches Salz ab.

Die Lösung des neutralen valeriansauren Bleies schmeckt

Digitized by Google

sehr süſs, hintennach aber zusammenziehend; beim langsamen Verdunsten erhält man weiſse blättrige Krystalle, von unbestimmter Form, und beim schnellen Verdunsten eine zähe Masse, die an der Luft etwas Feuchtigkeit anzieht, und sich sehr leicht und vollständig in Wasser läst

Vermischt man eine Lösung des essigsauren Bleies (Bleizuckers) mit einer Lösung von valeriansaurem Kali, so entsteht kaum eine leichte Trübung.

Berechnet bestehen 100 Thl. neutrales valeriansaures Bleioxyd aus:

54,617	Bleioxyd
45,383	Valeriansäure
100,000	

Valeriansaures Silberoxyd. Dieses Salz ist schon von Herrn Ettling untersucht worden (s. S. 186).

Valeriansaures Kobaltoxyd. Das kohlensaure Kobaltoxyd löset sich beim Erwärmen in der Valeriansäure leicht auf. Die Auflösung ist rosenroth gefärbt, und giebt beim Verdunsten keine Krystalle. Beim freiwilligen Verdunsten bedeckt sich die Lösung anfangs mit einer gleichsam fettigen rothen Haut, und allmälig trocknet alles zu einer violettrothen durchscheinenden blättrigen Masse ein. Löset man diese in möglichst wenig Wasser auf, so daſs sie eine syrupsdicke Flüssigkeit darstellt, und stellt sie schnell in die Kälte, so schieſsen dunkel-violettrothe durchsichtig prismatische Krystalle an. Sie lösen sich leicht im Wasser und Alkohol auf, schmecken süſs, etwas zusammenziehend, und bleiben in trockner Luft unverändert.

Hundert Theile des wasserfreien valeriansauren Kobaltoxyds bestehen (der Rechnung nach) aus:

28,813	Kobaltoxyd
71,187	Valeriansäure
100,000	

Digitized by Google

Valeriansaures Kupferoxyd. Wenn man reine Kupferspähne in einem leicht bedeckten Kölbchen mit öliger Valeriansäure übergieſst, und in der gewöhnlichen Temperatur stehen läſst, so findet man schon nach einigen Stunden die Säure schön grün gefärbt, und nach mehreren Wochen ist sie ganz dunkelgrün geworden. Gieſst man etwas Wasser hinzu, so schwimmt die Verbindung gleichsam wie ein fettes grünes Oel auf dem Wasser. Erhitzt man alles, so löset sich wenig mehr von dem metallischen Kupfer auf; entfernt man aber dasselbe, setzt noch mehr Wasser hinzu, und trägt unter Erwärmen und Schütteln kohlensaures Kupferoxyd hinein, bis dasselbe nicht weiter aufgelöſst wird, so erhält man nach dem Filtriren eine schöne grüne Auflösung, die bei langsamer Verdunstung grüne prismatische Krystalle von neutralem valeriansaurem Kupferoxyd bildet.

In trockner Luft erleidet das valeriansaure Kupferoxyd keine Veränderung; im kochenden Wasser und im Alkohol löset es sich leicht auf.

Es war mir nicht möglich, das Salz frei von Wasser darzustellen; bei + 130° C. behielt es einen Theil Krystallwasser bei, und in einer etwas höheren Temperatur ward es in ein basisches Salz verwandelt. Der Rechnung zufolge würden 100 Theile wasserleeres Salz bestehen aus:

29,962	Kupferoxyd
70,038	Valeriansäure
100,000	

Valeriansaures Nickeloxyd. Auf den metallischen Nickel wirkt die ölige Säure nicht ein, aber das kohlensaure Nickeloxyd löste sich darin schnell auf, so bald das Gemisch erwärmt wurde, und es entstand ein dickliches grünes Oel. Kochendes Wasser löste davon nur wenig auf, aber bei dem Zusatz von Alkohol erfolgte eine vollständige Lösung von

blaſsgrüner Farbe. Beim Verdunsten setzte dieselbe ein blaſsgrünes in Wasser sehr schwerauflösliches Pulver ab.

Valeriansaures Eisenoxyd. Uebergieſst man in einem Kölbchen reinen, rostfreien Eisendraht mit öliger Valeriansäure, so färbt sich die Säure schon nach mehreren Stunden braunroth, und nach mehreren Wochen so dunkel-braunroth, daſs sie fast undurchsichtig erscheint. Es scheint sich indessen doch wenig Eisen aufgelöſst zu haben. Schüttet man siedendes Wasser hinzu, so schwimmt die eisenhaltige Valeriansäure wie ein braunes Oel auf demselben, das Wasser färbt sich kaum etwas, giebt aber doch mit ätzender Kaliflüssigkeit einen rothen Niederschlag, zum Beweis, daſs das Eisen als Oxyd aufgelöst ist. Setzt man trocknes Eisenoxyd zur öligen Valeriansäure, so erfolgt keine Auflösung, frisch niedergeschlagenes Eisenoxydhydrat löset sich hingegen in der öligen Säure in geringer Menge auf, und färbt sie rothbraun.

Ein neutrales valeriansaures Eisenoxyd kann man darstellen, wenn man die Auflösung des Eisenchlorids mit valeriansaurem Natron niederschlägt. Der hellbraune Niederschlag wird beim Trocknen dunkler, und ist sehr wenig im Wasser auflöslich. Der Berechnung zufolge enthalten 100 Theile dieses Salzes im wasserleeren Zustande:

21,964	Eisenoxyd
78,036	Valeriansäure
100,000	

Valeriansaures Quecksilberoxyd. Das metallische Quecksilber wird von der öligen Valeriansäure weder in der gewöhnlichen Temperatur, noch beim Erhitzen angegriffen. Trägt man aber in die erwärmte ölige Säure Quecksilberoxyd in kleinen Antheilen ein, so erfolgt eine Auflösung die wie ein rothes durchsichtiges Oel aussieht, und beim Erkalten zu einer ro-

Digitized by Google

then Masse von salbenartiger Consistenz erstarrt. Setzt man mehr Quecksilberoxyd hinzu, als die ölige Säure in der Wärme auflöst, so ist die erstarrte Masse braunroth gefärbt. Kaltes Wasser löset von beiden sehr wenig auf, kocht man aber diese Massen wiederholt mit Wasser aus, so löset sich der gröſste Theil auf, und aus der heiſs filtrirten wäſsrigen Auflösung krystallisirt das valeriansaure Quecksilberoxyd in zarten weiſsen Nadeln, die sich sternförmig gruppiren.

Läſst man die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit zur Trockne verdunsten, so bleibt eine rothe im Wasser unauflösliche Masse zurück, die sich aber in öliger Säure beim Erwärmen schnell auflöst, und sie roth färbt. Erhitzt man das krystallisirte valeriansaure Quecksilber nur mäſsig, so verliert es mit dem Krystallwasser etwas Säure und verwandelt sich in ein rothes basisches Salz.

Die Lösungen des Quecksilberchlorids und des salpetersauren Quecksilberoxyds werden durch das valeriansaure Natron zersetzt, und es scheidet sich neutrales valeriansaures Quecksilber in zarten weiſsen Krystallen ab. Hundert Theile dieses Salzes (wasserleer berechnet) enthalten:

54,106	Quecksilberoxyd
45,894	Valeriansäure
100,000	

Valeriansaures Zinkoxyd. Das kohlensaure Zinkoxyd wird schon von der wäſsrigen Valeriansäure bei dem Erwärmen sehr leicht aufgelöst. Die Auflösung giebt beim Verdunsten glänzende schuppige Blättchen, welche wie krystallisirte Borsäure aussehen, kaum süſslicht, sondern mehr herbe schmecken. Sie lösen sich leicht im Wasser und im Alkohol auf, und bleiben an der Luft unverändert. Bei + 140° C. schmelzen die Krystalle zu einer syrupdicken Flüssigkeit, ohne noch Säure zu verlieren. Es gelang mir nicht, durch

Digitized by Google

einen directen Versuch das Verhältniſs der Bestandtheile dieses Salzes zu bestimmen, weil in der Temperatur, wobei das Salz zersetzt wird, viel Zinkoxyd mit fortgerissen wird Erhitzt man das Salz im Platintiegel bis zum Glühen, so bilden sich dichte weiſse Dämpfe, die mit blauer Zinkflamme brennen.

Aus der Lösung des schwefelsauren Zinks schlägt das valeriansaure Natron sogleich valeriansaures Zinkoxyd in weiſsen Blättchen nieder.

Berechnet würde das valeriansaure Zinkoxyd in 100 Theilen enthalten:

30,279	Zinkoxyd
69,721	Valeriansäure
100,000	

Valeriansaures Manganoxydul. Das kohlensaure Manganoxydul löset sich mit Beihülfe der Wärme in der wäſsrigen Valeriansäure auf. Die farblose Auflösung liefert durch freiwilliges Verdunsten unregelmäſsige Krystalle, die zum Theil die Gestalt rhombischer Tafeln besitzen; sie fühlen sich gleichsam etwas fettig an, besitzen einen starken Glanz, und sind im Wasser sehr auflöslich.

Aus der Lösung des schwefelsauren Mangans wird weder durch reine Valeriansäure, noch durch valeriansaures Natron valeriansaures Mangan gefällt.

Es ist mir nicht gelungen, durch directe Versuche die genaue Zusammensetzung dieses Salzes zu bestimmen. Die Rechnung giebt in 100 Theilen des wasserfreien Salzes an:

27,788	Manganoxydul
72,212	Valeriansäure
100,000	

Noch bleibt die Frage durch Versuche zu erörtern: *wie* die Valeriansäure in der Baldrianwurzel enthalten? ob sie darin mit dem ätherischen Oele verbunden, oder an einen andern Stoff gebunden sey? — Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, und überhaupt eine neue Analyse der Baldrianwurzel zu unternehmen, denn meine frühere Untersuchung dieser Wurzel fällt in eine Zeit, wo Untersuchungen dieser Art noch sehr unvollständig ausgeführt wurden.

Schlieſslich bemerke ich noch, daſs sowohl die Valeriansäure, so wie die Salze derselben, höchstwahrscheinlich sehr kräftige Arzneimittel sind, und die Aufmerksamkeit der Aerzte verdienen.

Ueber das Kreosot und dessen Zusammensetzung.

Hr. Dr. Reichenbach hat die Geschichte der trocknen Destillation organischer Substanzen mit einem neuen Körper bereichert (Schweigg. Seidels Jahrbuch T. VI. VII.), welcher wegen seiner vielen ausgezeichneten chemischen Eigenschaften von hohem Interesse für den Chemiker ist, und welcher als mumificirendes Princip des Rauchs und Holzessigs bald eine bedeutende Anwendung in der Haushaltung, wie auch wegen seiner arzneilichen Kräfte in der Heilkunde erhalten dürfte.

Die Reindarstellung dieses Körpers ist bis jetzt noch mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, dürfte aber bald um vieles vereinfacht werden, wenn die Eigenschaften desselben genauer studirt seyn werden. Er ist von Hrn. Reichenbach sowohl aus dem Oele des Holzessigs als aus dem

Digitized by Google

Holztheer geschieden worden. Die Darstellungsmethode ist im Anfang der Operation verschieden, je nachdem man dazu den einen oder den andern dieser Körper nimmt.

In rohem Holzessig löst man bei 70 — 80° Cels. so viel verwittertes Glaubersalz, als derselbe aufzunehmen vermag, nimmt das nach einiger Zeit dadurch ausgeschiedene obenauf schwimmende Oel ab, läſst es einige Tage ruhig stehen, damit sich noch ein Theil Holzessig und Glaubersalz ausscheide und trägt nun unter Erwärmen so lange kohlensaures Kali ein, als noch Aufbrausen erfolgt. Das dickflüssige von der Salzlauge geschiedene Oel destillirt man mit Wasser, schüttelt das erhaltene blaſsgelbe Oel zu wiederholten Malen mit frischen Portionen verdünnter Phosphorsäure, läſst klären, wäscht mit Wasser, bis dasselbe nicht mehr sauer reagirt und destillirt nun mit einer neuen Menge phosphorsauren Wassers, indem man das übergegangene Wasser immer wieder in die Retorte zurückgiebt. Das in der Vorlage befindliche farblose Oel löst man in Aetzkali-Lauge von 1,12 spec. G. auf, nimmt das obenauf schwimmende Eupion ab, läſst in einem weiten Gefäſse an der Luft sieden, wobei sich das Oel durch Oxydation eines dabei befindlichen fremden Princips schnell bräunt, versetzt so lange mit Schwefelsäure, bis das Oel wieder frei wird, schöpft es noch heiſs von dem schwefelsauren Kali ab und destillirt es, wobei ein harziger Rückstand in der Retorte bleibt. Dieses Auflösen in Aetzkali etc. muſs so lange wiederholt werden, bis sich das Oel bei neuem Erhitzen mit Aetzkali an der Luft nicht bräunt, sondern nur blaſsröthlich wird. Man destillirt es nun mit ein wenig starker Aetzlauge, so lange als das Oel klar und hell kommt und rectificirt es endlich in einem kleinen Retörtchen für sich allein, wobei zuerst Wasser übergeht, zuletzt reines Kreosot, welches man allein auffängt. Bei allen Destillationen hat man sich wohl in Acht zu neh-

men, daſs nichts an den Wänden der Retorte verkohle, und aus diesem Grunde darf man auch die Destillationen nie bis zur Trockne des Rückstandes treiben.

Aus Theer erhält man das Kreosot, indem man denselben bis zur Consistenz des Schusterpechs abdestillirt. Das Destillat scheidet sich gewöhnlich in zwei durch eine Wasserschicht getrennte Theile, wovon blos der unterste genommen wird. Geschähe die Trennung nicht, so müſste man langsam nochmals so lange destilliren, bis das übergehende Oel in Wasser untersinkt, dann die Vorlage wechseln und rasch so lange destilliren, bis weiſse Paraffin-haltige Nebel erscheinen. Das Destillat sättigt man mit kohlensaurem Kali, nimmt nach dem Klären das oben schwimmende Oel ab, destillirt dasselbe auſs Neue, indem man wiederum nur das zuletzt übergehende in Wasser untersinkende Oel aufsammelt. Man behandelt dasselbe nun mit verdünnter Phosphorsäure u. s. w., wie das aus Holzessig geschiedene Oel. Beide ölige Auszüge aus Holzessig wie aus dem Theer sind vollkommen identisch; der aus Holzessig gewährt gröſsere Sicherheit gegen Paraffin und Eupion, man hat aber mehr mit den empyreumatischen Farbstoffen zu kämpfen, während der aus Holz-Theer reichlichere und schnellere Ausbeute giebt, hingegen gröſsere Umsicht in der Ausführung erheischt.

Das so erhaltene Kreosot besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist eine farblose durchsichtige, stark lichtbrechende ölige Flüssigkeit von durchdringendem unangenehmem, entfernt dem des Castoreum oder eher dem des geräucherten Fleisches ähnlichen Geruch und höchst brennendem ätzendem Geschmack, wobei sogleich die Zunge verletzt wird. Es fühlt sich schwach fettig an, besitzt die Consistenz des Mandelöls und bei $0{,}723^{m}$ Barometerstand und 20° Cels Thermometerstand ein spec. Gewicht von 1,037. Es siedet bei 203° Cels bei $0{,}720^{m}$ Barometer und + 20° Luft-Temperatur und

Google

gefriert noch nicht bei — 27° Cels. Auf Papier erzeugt es Fettflecken, die jedoch nach einigen Stunden oder in der Wärme wieder vollkommen verschwinden. Einige Tropfen anf eine Glasplatte gesetzt verdunsten nach einigen Tagen vollständig. Am Dochte brennt es mit stark ruſsender Flamme.

Es ist Nichtleiter der Elektricität.

Das Kreosot geht bei 20° mit Waſser zwei verschiedene Verbindnngen ein; die eine ist eine Lösung von 1¼ Theil Kreosot in 100 Thl. Wasser, die andre umgekehrt eine Lösung von 10 Thl. Wasser in 100 Thl. Kreosot.

Lacmus nnd Curcuma werden von dem Kreosot-Wasser nicht verändert und es wird weder von Säuren noch von Alkalien neutralisirt. Obgleich es demnach ganz indifferent ist, geht es dennoch mit beiden Klassen von Körpern zahlreiche und auffallende Verbindungen ein; ist demnach stark amphoter.

Hr. Dr. Reichenbach hat theils mit der Lösung des Kreosots in Wasser, theils mit dem concentrirten Kreosot selbst eine groſse Reihe Versuche angestellt; wir wollen hier nur die auffallendsten Erscheinungen ausheben:

Concentrirtes Kreosot löst Kupferoxyd mit chocoladebrauner Farbe. Quecksilberoxyd reducirt es in der Siedhitze zu regulinischem Quecksilber, während es selbst dadurch zu einem Harze wird, das kein Kreosot mehr enthält.

Salpetersäure greift es unter Entwicklung rother Dämpfe heftig an. Chlor wird davon verschluckt, unter anfangs blaſsgelber, hernach dunkel-rothgelber Färbung des Oels, und endlich Bildung des oben erwähnten Harzes.

Brom verbindet sich damit unter Erhitzen und Aufkochen Iod wird reichlich gelöst. Phosphor ebenso. Schwefel wird in der Kälte langsam gelöst; allein in der Wärme werden 37 Theile zu einer rothbraunen Flüssigkeit gelöst, aus welcher beim Erkalten der Schwefel wieder auskrystallisirt.

Kalium verschwindet in Kreosot unter Entwicklung von Luftblasen und Bildung von Kali, welches mit dem dickflüssig gewordenen Kreosot verbunden bleibt; das Kreosot läſst sich davon unverändert wieder abdestilliren.

Concentrirte Schwefelsäure in geringer Menge färbt das Kreosot roth; eine gröſsere Menge hingegen färbt es schwarz und verdickt es, während die Schwefelsäure selbst in der Art zerlegt wird, daſs Schwefel abgeschieden wird, welchen man abdestilliren kann.

Unter allen organischen Säuren zeigt die Essigsäure die stärkste Verwandtschaft zum Kreosot, indem sie sich in allen Verhältnissen in einander lösen; sie scheint das eigentliche Lösungsmittel des Kreosots zu seyn. Andre organische Säuren werden im krystallisirten Zustande von dem Kreosot theils in der Kälte, theils in der Wärme gelöst; im letzteren Falle krystallisiren sie beim Erkalten wieder aus.

Mit Kali geht das Kreosot in der Kälte 2 verschiedene Verbindungen ein: eine ölig-flüssig bleibende wasserleere und eine wasserhaltige in weiſsen perlmutterähnlichen Blättchen krystallisirende. Das Kreosot wird aus diesen Verbindungen durch Säuren, selbst Kohlensäure, unverändert ausgeschieden. Mit Natron verhält es sich ähnlich.

Mit Kalk und Baryterde-Hydrat verbindet sich das Kreosot begierig zu einer schmierig-weiſsen in Wasser löslichen und im trocknen Zustande ein blaſs-rosenrothes Pulver darstellenden Masse. Ammoniak löst sich in der Kälte sogleich in Kreosot; es ist ein gewöhnlicher Begleiter desselben und hängt ihm hartnäckig an.

Das Kreosot löst eine groſse Menge Salze der Alkalien, Erden und Metalle theils in der Kälte theils in der Wärme reichlich auf. Einige derselben werden dabei reducirt, der gröſste Theil aber scheidet sich beim Erkalten in Krystallen wieder aus, z. B. essigsaures Kali, Natron, Ammoniak, Blei,

Google

Zink, Chlor-Calcium, Chlorzinn. Essigsaures Kupfer zerlegt es anfangs, dann nimmt es Säure und Base abgesondert zu einer braunen Flüssigkeit auf. Aus essigsaurem Silber reducirt es das Metall weiſs, wie weiſsgesottenes Silber, welches unter dem Polirstahl Glanz annimmt. Salpetersaures Silber reducirt es ebenfalls in der Hitze.

Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eupion, Steinöl und Essigäther vereinigen sich damit in allen Verhältnissen.

Harze und harzige Farbstoffe werden alle schon in der Kälte theils zersetzt, theils unverändert gelöst. So nimmt es aus dem Indigo das Indigblau auf und läſst dasselbe auf Zusatz von Alkohol und Wasser wieder fallen. Eiweiſs macht es gerinnen.

Die am meisten in's Leben greifende Eigenschaft des Kreosots ist sicher seine fäulniſswidrige Eigenschaft. Frisches Fleisch, selbst Fische, in Kreosotwasser ¼ — ½ Stunde lang gelegt, fault nicht mehr, sondern trocknet vollkommen an der Sonne. Hr. Dr. Reichenbach nimmt daher mit Recht an, daſs das Kreosot das eigentliche fäulniſswidrige Princip des Rauches sey und glaubt, daſs dasselbe in Zukunft in der Marine, dem Militair, der Hauswirthschaft vom ausgedehntesten Nutzen seyn werde, wenn man gelernt haben wird, dem so conservirten Fleische den übeln Geruch nach Kreosot zu benehmen. Derselbe hat mehrere Versuche angestellt, um zu erfahren in welcher Art das Kreseot hier wirke. Er schlieſst, daſs es einzig seinem Vermögen das Eiweiſs zu coaguliren zuzuschreiben sey, indem dasselbe im coagulirten Zustande nicht mehr faule und die Muskelfaser für sich allein nicht in Fäulniſs überzugehen scheine.

Auf den thierischen Organismus wirkt das Kreseot als Gift. Im concentrirten Zustande auf die Haut gebracht, zerstört es schnell die Epidermis und im verdünnten Zustande können dadurch kleinere Thiere, als Fische etc,, ge-

Digitized by Google

tödtet werden. Auch Pflanzen werden durch Begieſsen mit Kreosotwasser getödtet.

Die Aerzte kennen schon seit langer Zeit die medizinischen Kräfte des Holzessigs, Dippelöls, und seit neuerer Zeit des sogenannten Aqua empyreumatica. In der Voraussetzung, daſs diese ihre Kräfte dem Kreosot verdankten, stellte man mit demselben einige Versuche an, die namentlich in langwierigen Fällen vom Caries von unerwartet glücklichem Erfolge waren.

Herr G. M. R. Ritgen hat gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Trapp auch in dem hiesigen chirurgischen Klinikum Versuche angestellt, nach welchen Einspritzungen von Kreosotwasser eine ausgezeichnet günstige Wirkung bei Caries etc. zur Folge hatten. Diese Versuche wird Hr. Dr. Trapp näher auseinandersetzen. In medizinischer Hinsicht ist also das Kreosot von groſser Wichtigkeit und es wäre nur zu wünschen, daſs seine Darstellungs-Methode von dem Entdecker vereinfacht werden möge.

Herr Dr. Reichenbach hat mir zum Behufe einer Elementaranalyse, eine gewisse Quantität Kreosot zugesandt. Es war vollkommen farblos, durchsichtig; nachdem es einige Monate gestanden hatte, nahm es einen schwachen Stich ins Gelbe an. Aufs sorgfältigste von allen fremden organischen Substanzen gereinigt gelang es Hrn. Dr. Reichenbach aber nicht, es völlig frei von Wasser darzustellen; aus diesem Grunde läſst sich aus den Zahlen der Analyse keine Formel entwickeln. Die Analyse selbst hat auf meine Veranlassung Herr Ettling, bekannt durch seine Versuche über das Bienenwachs und seine Analyse der Baldriansäure, ausgeführt. Es wurde erhalten bei der Verbrennung von

0,520	Kreosot	1,421	Kohlensäure und	0,364	Wasser
0,429	—	1,191	—	0,301	—

Dies giebt auf 100 Th. berechnet

Google

I.		II.	
75,561	—	76,757	Kohlenstoff
7,778	—	7,780	Wasserstoff
16,661	—	15,463	Sauerstoff

Auf diese Zahlen scheint am besten die folgende Formel zu passen

$C^7 H^9 O$; sie giebt in 100 Theilen
77,42 Kohlenstoff
8,12 Wasserstoff
14,46 Sauerstoff

Das analysirte Kreosot würde darnach noch 3 p. c. Wasser beigemischt enthalten haben, der Analyse entsprechend ist die Formel $C^{15} H^{25} O^4$. J. L.

Denkschrift über die Modificationen, welche das Stärkmehl und das Gummi unter dem Einfluss der Säuren erleiden

von

HHrn. Biot und Persoz.

(Auszug a. d. Ann. de Chimie et de Physique, Jan. 1833.)

Die Erscheinungen der Kreis-Polarisation hatten Hr. Biot eine Eigenschaft finden lassen, mittelst deren man den gegenwärtigen molekularen Zustand eines Körpers erkennen kann und es war interessant, dieses Mittel in solchen chemischen Einwirkungen anzuwenden, wo die dem Experiment unterworfene Substanz eine fortschreitende Modification erleidet,

wobei man hoffen durfte, deren Fortschritte und Beendigung kennen zu lernen.

Hierzu muſste die angewandte Substanz ihrer eigenthümlichen Constitution gemäſs schon vor der Einwirkung der chemischen Agentien Rotations-Vermögen besitzen und sie auch, obgleich mit veränderter Intensität und Richtung, bei den Modificationen beibehalten. Diese Bedingungen finden sich in der Reihe von Modificationen vereinigt, welche das Stärkmehl und das Gummi unter dem fortgesetzten Einfluſse der Säuren erleiden.

Die mikroskopische Untersuchung der Kartoffelstärke durch Hrn. Raspail lehrte, daſs dieselbe aus eiförmigen, durchsichtigen Körnchen bestehe, welche unter einer in Wasser unlöslichen Rinde eine gummiartige Materie enthalte. Welche plötzliche, oder fortschreitende Veränderung nun dieses organische System bei seiner Verwandlung in Zucker durch Säuren erleide? dies ist die Frage, welche wir mittelst der durch die Kreispolarisation gegebenen Kennzeichen zu beantworten hoffen durften.

Ein Gemisch von 500 Gr. Kartoffelstärke mit 120 Gr. Schwefelsäure und 1390 Gr. Wasser theilte man in 3 Theile A, B und C. A erwärmte man blos bis zu 85°. Nach dem Erkalten gelatinirte es und bedurfte eines Wiederaussetzens einer Temperatur von 90°, um nach dem Erkalten flüssig zu bleiben. B erwärmte man bis zu 95° und C bis zu 100°. Nach dem Erkalten filtrirte man alle und beobachtete die Rotation derselben. C lieſs man hernach noch 2 Stunden sieden, unter Wiederersetzen des verdampften Wassers und bezeichnete alsdann mit D. Die beobachteten Erscheinungen sind in folgender Uebersicht enthalten:

Natur der Flüſsigkeit mit den ihr eigenen Umständen.	Farbe in einer Röhre von 152 Millimeter beobachtet.	Drehung nach der rechten Seite, durch das rothe Glas beobachtet, in Sexagesim. Graden ausgedrückt.
A. Anfangs bis zu 85° erwärmt, gelatinirt sie, bleibt aber nach dem Erwärmen bis zu 90° flüſsig.	Weiſs, leicht grünlich.	+ 66°,083
B. Bis zu 95° erwärmt.	Wie A.	+ 62,250
C. Bis zu 100° erhitzt.	Ebenso.	+ 41,389
D. Durch 2stündiges Sieden von C unter Erhalten des früheren Volums.	Dunkelroth.	+ 25,750
E. D unbestimmte Zeit gekocht; Volum dasselbe.	Ebenso.	Ebenso.

A und B gaben mit Alkohol einen beträchtlichen pulverigen weiſsen Niederschlag, allein C nur sehr wenig. Man sieht aus diesem Versuch, daſs bei 90° — 96° die Rotations-Menge am stärksten ist, zwischen 96 und 100° beträchtlich abnimmt, beim Sieden noch mehr und endlich konstant bleibt. Um die Produkte kennen zu lernen, welche sich bei diesem Versuch bilden, wiederholten wir denselben mit dem Unterschied, daſs wir von 50° aufwärts bei je 5° eine Portion der Flüſsigkeit absonderten, erkalten lieſsen und unter dem Mikroskop betrachteten. Es zeigte sich, daſs in dem Maaſse als die Temperatur stieg, immer eine gröſsere Menge Körner platzte. Bei 75° gelatinirte die Flüſsigkeit nach dem Erkalten und erschien als ein Gemisch leerer Hülsen mit ungeplatzten Körnchen und einer weiſsen pulverförmigen Materie. Bei 90° bleibt die Flüſsigkeit nach dem Erkalten

flüssig und alle Körner finden sich geplatzt, während gleichzeitig der pulverförmige Niederschlag verschwunden ist. Bei 92 und darüber theilt sich die Flüssigkeit in zwei Theile durch Filtration. Der eine geht flüssig bindurch und enthält kaum noch einige Trümmer der Schalen, welche durch die Poren des Papiers mit hindurch gegangen seyn möchten. Die auf dem Filter gebliebene Portion gleicht dem Stärkekleister und besteht aus lauter zerrissenen Tegumenten, die durch dabei befindliche flüssig gewesene und erstarrte Substanz an einander kleben. Mit schwachem Alkohol gewaschen, um blos das Anhängende hierin Lösliche wegzunehmen, sieht man blos Membranen, die in lauem Wasser aufschwellen, mit Kali ein Gelée geben und durch Jod stark gefärbt werden. Getrocknet sehen sie aus wie Horn. In diesem Zustande enthalten diese Membranen aber immer noch auflösliche Materie, die man nur durch sehr langes Kochen mit destillirtem Wasser hinwegbringen kann und die sich durch die starke Rotationskraft der Lösung, wie auch dadurch, daſs Alkohol einen Niederschlag giebt, erkennen läſst.

Die durch das Filter gegangene Flüssigkeit enthält die in den Stärkemehlkörnchen enthalten gewesene Materie, die um sie rein zu erhalten, am besten mit kaltem Alkohol niedergeschlagen wird und in diesem Zustande eine weiſse klebrige etwas seidenartige Materie darstellt; allein so lange mit kaltem und endlich mit heiſsem Alkohol ausgewaschen, bis keine Spur Säure mehr dabei ist, erscheint sie als ein weiſses unfühlbares unzusammenhängendes Pulver, welches bei gelindem Trocknen zu festen, ungefärbten, durchsichtigen Blättchen zusammengeht. Sie ist in Wasser mit groſser Leichtigkeit löslich, besitzt in hohem Grade Rotationskraft und theilt diese auch der Lösung mit. Die Untersuchung von filtrirten Lösungen zeigte uns diese Kraft im Verhältniſs von 200 zu 84 gröſser als die des Rohrzuckers. Wir nen-

nen diese Substanz *Dextrin*, wegen ihrer groſsen Drehungskraft der Polarisationsebene nach der rechten Seite. Keine bis jetzt bekannte organische Substanz dreht so stark die Polarisationsebene der leuchtenden Strahlen.

Das Dextrin giebt bei der Verbrennung die gewöhnlichen Produkte organischer Materien, ausgenommen Stickstoff. Seine Lösung in Wasser reagirt nicht auf Pflanzenpigmente, sie wird durch Alkohol getrübt, ebenso durch basisch-essigsaures Blei und durch Jodlösung weinroth gefärbt. Mit Bierhefe zusammengestellt, geht sie in geistige Gährung und unter dem Einfluſs der Säuren wird sie in Zuckersyrup verwandelt. Aus dieser Verwandlung des Dextrins in Zucker erklärt sich jetzt die schnelle Abnahme der Rotationskraft in unserm ersten Versuche durch die fortgesetzte Einwirkung der Säure und der Hitze.

Die wäſsrige Lösung des Dextrins erleidet nach und nach eine Zersetzung in der Art, daſs sich daraus ein weiſser pulverförmiger, dem Inulin ähnlicher Niederschlag absetzt, der sich von dem Inulin dadurch unterscheidet; daſs er nicht die Polarisationsebene links sondern rechts dreht. Wir betrachten das Product dieser Modification des Dextrins in Berührung mit Wasser als vollkommen identisch scheinend mit dem von Hr. Th. v. Sausaure Amidine genannten Körper.

Gummi arabicum, so rein als wir es nur erhalten konnten, behandelten wir auf dieselbe Weise wie die Stärke. Die mit Schwefelsäure gemischte Gummilösung setzte nach 13stündiger Ruhe eine Portion Gyps ab (das reinste Gummi enthält immer etwas Kalk) und zeigte nach dem Filtriren eine Rotation nach der linken Seite von 12°. Man erwärmte sie steigend, während man von Zeit zu Zeit Proben besonders erkalten lieſs; sie setzten alle eine flockige Materie ab, deren Menge sich nach dem Maſse verminderte als die Wärme stieg. Gleichzeitig nahm auch die Eigenschaft der Flüssigkeit ab

durch Alkohol gefällt zu werden. Endlich nach fortgesetztem Kochen, unter Erhaltung desselben Volums der Flüssigkeit, trübte sie Alkohol nicht mehr. Diese chemischen Veränderungen waren von korrespondirenden Veränderungen in der Rotation begleitet. Diese, welche anfangs 12° nach der linken Seite (wir wollen — 12° schreiben) betrug und bei 50°,5 Temperatur — 9,5, bei 70° — 4,8; wurde plötzlich bei 96° +25°,3 (nach der rechten Seite) und blieb von jetzt an constant. Der Niederschlag, welchen man von dem Sieden durch Alkohol erhält, gleicht im Ansehen dem Dextrin, verhält sich aber nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen wie das reinste Gummi, und giebt wie jenes Schleimsäure, während das Dextrin diese nicht giebt. Wir schlagen dafür den Namen Gummi Dextrin vor, um zugleich seinen Ursprung und seine Analogie mit dem Dextrin zu bezeichnen. Nach dem Sieden des sauren Gemisches ist diese Substanz vollkommen in gährungsfähigen Zucker verwandelt.

Wir suchten ebenfalls die flockige Materie zu isoliren, welche sich aus der sauren Flüssigkeit beim Erkalten freiwillig absetzt. Sie ward mit gesäuertem Wasser gewaschen, um dabei befindliches Gummi Dextrin zu entfernen, dann mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Kali gekocht, um den dabei befindlichen schwefelsauren Kalk zu zerlegen und abzuscheiden; dann nach dem Erkalten wieder mit gesäuertem Wasser gewaschen, um die löslichen Salze wegzunehmen. Als wir aber endlich mit reinem Wasser die Säure auch hinwegnehmen wollten, lösten sich die Flocken sogleich auf, ertheilten der Lösung die schleimige Beschaffenheit der Gummilösung, ertheilten ihr aber zu unserm Erstaunen keine merkbare Rotationskraft.

Alle diese Zustands-Veränderungen, welche unter dem Einfluſs der Wärme in einigen Augenblicken vor sich gehen, geschehen auch in der Kälte in einem längeren Zeitraume.

Zweite Abtheilung.
Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Historisch-geographische und ethnographische **Verbreitung der Theekultur, des Theeverkehrs und Theeverbrauchs,**

zumal auf dem Landwege, aus dem Süden China's durch Tübet, die Mongolei, nach West-Asien und Europa, über die Urga und Kjachta;

vom

*Professor C. **Ritter** in Berlin.*

(Fortsetzung der S. 108 abgebrochenen Abhandlung.)

---

b. Die östliche Theegruppe und der Landhandel gegen den Norden.

Von dieser gingen wir eigentlich aus, weil sie von jeher es ist, welche den Europäischen Handel influencirte, auf den Doppelstraſsen, dem oceanischen Wege durch die maritimen Handels-Compagnien im Süden, seit den Entdeckungen der Portugiesen bis heute, und auf dem continentalen Wege im Norden durch die Länder der Mongolen, Bucharen, Perser, Sibirier, Moskowiten. Beiderlei Handelsstraſsen erhalten ihre Waare nur aus den eigentlichen 4 Haupt-Thee-Provinzen des südöstlichen Chinas. Von ihnen gehen wir aus, und verfolgen unsrer Aufgabe gemäſs, nur ihre Plantations-Sphäre und den nördlichen Landweg,

Digitized by Google

denn die Geschichten der marinen Exporten [1]) gehören der Hydrographie der Sinischen See und des Indischen Meeres wie ihres Hafen- und Handels-Verkehrs an.

Diese 4 Thee-Provinzen sind 1) die alte Provinz Kiang nan, 2) Kiang si, 3) Tsche kiang, 4) Fu kian; denn in ihnen ist die Haupt-Cultur, nur in ihnen wird die Blüthe der Production, der Kaiser-Thee (Mao Tscha) erzeugt; in 5) Ho-nan und Hu kuang sind nach dem Kuang yu ki in jeder Provinz nur ein District, der diese Waare liefert. (Diese Districte nach ihren Hauptstädten genannt, sind auf d'Anville Carte génerale de la Chine eingetragen, und heiſsen 1) Lutscheu fu, der einzige dieser Districte auf dem linken Ufer des Jan tse kiang oder Blauen Stroms in West von Nanking, da alle andern auf dessen rechtem Ufer im Süd dieser bekannten Hauptstadt liegen. Ferner Tschi tscheu fu, Kuang te fu, Tschang tscheu fu. In 2) Nan tschang fu, Shao tscheu fu, Nan khang fu, Kieu kiang fu; in 3) die Districte Hu tscheu fu, Heng tscheu fu, Khiu tscheu fu, Tschao hing fu. In 4) oder Fukian Provinz heiſsen die Districte der Thee-Cultur: Kian ning fu, Jan phing fu und Schao wu fu. Dieser im N.O. liegt der Wû-î-Berg. Alle diese liegen im Süden des groſsen Blauen Stroms in der Nähe von Nanking, in den 3 Küsten-Provinzen Kiang nan, Sche kiang und Fu kiang, längs dem Meere, von deren Häfen die mehrsten Thee-Junken aussegeln, oder in der continalen Provinz Kiang si, um den Poyang-ho oder den groſsen Binnen-See (zwischen 28° 45′ bis 29° 57′ N. Br. nach

1) Dav. Macpherson Annals of Commerce, Manuf. Fish. and Navigation. London 1805. 4. in Vol. I. p. 256; Vol. II. p. 108, 489; Vol. III. p. 118, 245, 443, 454, 466 etc. 524. bis zum Jahr 1800. Von 1805 bis 1826 s. Will. Irving Inspect. General of Imp. and Exp. Lond. 8. April 1826. Für Amerika's Theehandel s. Asiat. Journ. 1724. Vol. XVIII. p. 55.

Pat. Gaubil Observat.) 2), dessen gebirgige, stark bevölkerte Umgebungen 3) besonders der Theekultur in dieser Provinz vorzugsweise gewidmet zu seyn scheinen.

Eben hier ist es, wo auch europäische Durchreisende die Kultur des Theestrauchs beobachtet haben. Eben bei Heng tscheu fu (unter 29° N. Br. im Tsche kiang im Süden von Nanking, sahe die englische Embassade Lord Macartney's auf der Rückreise von Peking (1793) nach Canton die ersten nördlichsten 4) Theestauden, und zumal in Fu kian (Fo kien) waren die Hügel weit und breit mit Theebüschen bedeckt, und als Lord Amherst (1816) denselben Rückweg, jedoch nicht durch jene Seitentour, sondern von Nanking aus den groſsen Kiang (Jantse-kiang) oder Blauen Strom aufwärts zum Poyang-ho See fuhr, bemerkte Clarke Abel, etwa unter gleichem Parallel, ebenfalls die ersten Theeplantagen 5) neben den Eichenwäldern des Dorfes Ta-tung am Stromesufer. Die letzten, südlichsten Theepflanzungen aber, im Süden des Poyang-ho Sees, an seinem südlichen Zustrom dem Kan-kiang-ho, in der Gegend der sogenannten 18 Cataracten, oder Felsklippen (Schi patan, unter 26° 30' N. Br.), wo der Strom aus dem südlichen Gebirge Meiling kommend allerlei kleine Strudel macht, die jedoch, nach Barrows Meinung 6), nicht halb so gefährlich sind, als die der Themse zu Londonbridge bei halber Ebbezeit. Clarke Abel glaubte ihn hier, in seiner natürlichen Heimath, neben dem wilden

2) Pat. Gaubil et P. Jacques Journal du Voyage de Canton à Peking in P. E. Souciet Observat. mathem. Astron. etc. Paris 1729. 4. p. 131.

3) J. Barrow Travels in China. Lond. 1804. p. 532.

4) Sir G. Staunton Account of an Embassy etc. Lond. T. II. p. 464.

5) Clarke Abel Narrative l. c. ed. London, 1818. p. 165, 181.

6) Barrow Travels l. c. p. 536

Gebüsch der Camellien (Camellia sesanqua [7]), mit deren Blüthen wie mit andern er parfümirt wird) wahrgenommen zu haben, und nennt ihn einen kleinen Strauch der Grünen Sorte (green variety). Clarke Abel, der in Canton noch verschiedene Varietäten der Theepflanze sahe, ist nämlich geneigt, gegen die oben angegebene Ansicht älterer Botaniker, doch (mit Linné's Unterscheidung einer Thea bohea und viridis) ebenfalls zweierlei Species anzunehmen. Diejenigen Theepflanzen, welche aus dem schwarzen und dem grünen Thee-Districte [8]) kommen, sagt er, differiren in Form, Farbe und Textur der Blätter. Die Blätter des grünen Thee's sind nach ihm länger, dünner, hellfarbiger, als die des schwarzen, obwohl sie auf demselben Boden wachsen, ein Unterschied, der sich ihm auch bei einer grofsen Theepflanzung in Macao (die des Thee-Inspectors Mr. Ball) bestätigte. Die Theebereitung in China hält er für dieselbe, wie die von Kämpfer in Japan beschriebene; dieselbe sahe er auch bei der Verpflanzung in Brasilien. Die Chinesen sagen, von beiderlei Pflanzen könne man den Grünen wie den Schwarzen Thee erhalten, doch sey der Grüne besser von der breit- und dünnblättrigen Pflanze, und der sogenannte Kaiser-Thee (Mao tsoha, nur von diesen beiden Theedistricten ausgehend, wie die Jesuiten ihn kennen lernten) [9]) wird von beiden gewonnen. Also, sagt Clarke Abel, müsse doch die Verarbeitung verschieden seyn. Nach ihm liegt der District des Grünen Thees in der Provinz Kiang-nan [10]) zwischen 29—31° N. Br. an dem N.W. Fufse der Gebirgskette, welche diese Provinz in N.W. von der Provinz Tsche-kiang im S.O.

7) Desfontaines Observat. in Annales l. c. T. IV. p. 21 etc.
8) Clarke Abel Narrative l. c. p. 222—226.
9) Du Halde Descr. l. c. I. p. 25.
10) Clarke Abel Narrative l. c. p. 223.

scheidet, wo die Theeplantation am besten an Berggehängen, wie der Weinberg, auf Sandstein, Schiefer und Granitboden gedeiht, wo wenig Erde diesen deckt. Der District des Schwarzen Thees liegt aber in der Provinz Fu-kian, zwischen 27—28° N. Br., am S.O. Abhang einer Gebirgskette, welche die südwestliche Fortsetzung der vorigen ist, aber Kiang-si in N.W. von Fu-kian im S.O. scheidet. Wirklich ist also die ganze Kultur dieser östlichen Thee-Gruppe, welche allein den Thee in den Handel liefert, der in Europa consumirt wird, noch weit enger, nämlich nur auf die geringe, etwa 50 bis 60 geogr. M. breite Zone, zwischen 27 bis 31°, höchstens 32° N. Br. beschränkt, da die schon angegebene nördlichere Kultur, ausser dem einzigen District in Honan (er heifst Shu ning fu), der westlichern Gruppe von Yünnan und Sze-tschuen angehört.

In dieser individuell-localen Beschränkung des heimathlichen Vorkommens der besten Qualität, welche überhaupt den höher gesteigerten aromatischen Gewächsen, die nur auf engere Kreise des Gedeihens zu ihrer vollendetsten Entwicklung angewiesen seyn konnten, gemeinsam ist, liegt der Grund des schwierigen Gelingens der Verpflanzungen nach aussen in fremde Regionen. Die Pflanze kann die Transplantation vertragen, und bleibt Theestrauch; aber der eigenthümliche Duft, nur mit wenigen Ausnahmen, wie vielleicht in Brasiliens Anpflanzung — und den versuchten auf der Insel Bourbon — ist dahin, wie das Carlsbader Wasser nicht mehr Sprudel bleibt, wenn es verschickt wird; oder mit der neuen Heimath wird dem Gewürz eine andere Nüance des Dufts oder Geschmackes, wie bei der arabischen Bohne des Mocha-Kaffees, zu der von Java und den Antillen. Dieser Thee ist auf die Inseln Japan und Macao verpflanzt, wo er der chinesischen

Digitized by Google

Blume am nächsten stehen mag; in Korea wird er nicht gebaut; aber China versieht diese Halbinsel reichlich damit, wie wir schon aus L. Lange's Bericht (1721) [11]) wissen. Seine Cultur ist in Bengalen versucht, nach Staunton [12]), in Ceylon auf Insel Bourbon und am Cap der Guten Hoffnung [13]) auf Terrassenboden, wie der Weinbau, vorgeschlagen; sie ist in Sir Hudson Lowes Garten auf St. Helena-Insel ausgeführt, in Brasilien theilweise [14]) gelungen. In Europa sah der erste Kenner der Portugiesischen Flora, Link, den Theestrauch schon (1800) [15]) in den Gärten zu Porto am Douro (circa 41° N. Br.) fast wild wachsen, und hielt dafür, daſs er daselbst leicht cultivirt werden könne, was etwa in die Breite von Japan, aber noch etwas nördlicher von Peking fällt, wo jedoch der Theestrauch nach den Jesuiten zwar wächst, aber doch eigentlich nicht mehr cultivirt wird, so wenig wie in Korea. Indeſs auch schon Neuhof (1655) [16]) bemerkt ausdrücklich, daſs der Theestrauch auch in Sina und Japan Schnee und Hagel vertrage, und demnach auch wohl nach Europa verpflanzt werden könne. Noch weiter nördlich ist er, seit Linné, nur in den Treibhäusern von Upsala, im Jardin des Plantes mit Glück unter Desfontaines [17]) u. a. O. bis zur Blüthe, aber selten bis zur Frucht gezogen. Nur in jener eigentlichsten Mitte der Thee-Provinzen gedeihen die vortrefflichsten, edelsten Theesorten, und es scheint wohl

---

11) L. Lange Journ in Rec. des Voy. du Nord. l. c. T. VIII. p. 262.

12) G. Staunton Account. II. p. 464.

13) Clarke Abel Narrative. p. 225, 226.

14) Ebendas. p. 18; Asiatic. Journ. 1825. Vol. XIX. p. 819; Edinburg. Philos. Journ. Vol. II. p. 395.

15) H. F. Link Bemerkungen auf einer Reise durch Frankreich, Spanien und vorzüglich durch Portugal. 1804. 8. Th. II. p. 70.

16) I. Neuhof Gesandtschaftsreise a. a. O. p. 348.

17) Desfontaines Observat. l. c.

nicht ganz zufällig, wie die Einführung des jüngern Buddha-Cultus mit dem ascetischen Gebrauche des Thees, nach obigem, in einer gewissen Relation steht, daſs auch die Cultur des besten Thees, am Südgehänge des Grenzgebirgs auf dem Vou-y-schan (Wu-i-Berg, siehe oben) von den Anhängern der ältesten sogenannten primitiven Religions-Secte in China, von den Táo-sse [18]) (die philosophische, welche das Princip der Ur-Vernunft, aber mit Polytheismus, Idolatrie und Dämonologie zu vereinigen weiſs) ausgeht. Denn dieses Gebirge, auf welchem der beste Schwarze Thee cultivirt wird, der von ihm den Namen hat, und den die Jesuiten-Missionare vielfach besuchten, im Distrikt Kian ning fu gelegen, nur 2 Stunden in West von der kleinen Stadt Tsang gan hien (27° 47′ 38″ N. Br.) entfernt, ist ganz mit Tempeln, Eremitagen und Wohnungen der Tao-Secte bedeckt [19]), welche dorthin einen groſsen Zusammenfluſs der Pilger ihrer Religion verursacht. Es soll der Sitz der Unsterblichkeit seyn, und zu dem Zweck hat man seine steilsten Felsen, Höhlen und Ufer der Bergflüsse, die ihn durchschneiden, mit einer Menge von Reliquien alter Schiffstrümmer, Wagenreste u. dgl. auf das abentheuerlichste versehen, um dem staunenden Volke Wunder und Legenden aufzubürden; auf dem Nordgehänge jenes theereichen Grenzgebirgs, nahe der Stadt Hu-tscheu fu [20]), in der antiken Residenz des alten blühenden Kaiserreiches, ist bei derselben Theeprovinz nicht zu übersehen, daſs sie auſser dem besten Thee auch Gold- und Silber-Bergwerke hat, den besten Firniſs, die besten Tusche, die

18) Abel Remusat Mémoire sur la Vie et les Opinions de Lao. Tseu. Paris. 4. 1823. p. 18 etc. Dess. Coup d'oeil sur la Chine etc. in Nouv. Mel-Asiatiq. T. I. Paris 1829. p. 37.

19) Du Halde Descr. de la Chine. T. I. p. 24.

20) Ibid p. 156.

Google

beste Porzellanerde liefert, und die Kaufleute der genannten Stadt nicht nur als Theehändler, sondern auch als Wechsler, Banquiers, Groſshändler zu den berühmtesten gehören, die durch das ganze Reich ihre Commanditen und Geschäftsführer besitzen. Ihnen standen vom Mittelpunct der antiken Capitale (Nanking), also auch durch Religion, Gewerbe, Politik, alle Mittel zu Gebot, ihrer einheimischen Waare einen Vertrieb zu verschaffen, und einen Absatz durch die ganze Welt, der einzig genannt zu werden verdient. Daſs die Einheimischen Chinesen schon frühe den edelsten Theetrank zu schätzen wuſsten, ist an sich begreiflich, daſs die empfänglichen Europäer ihn annahmen, ist keine isolirt stehende Erscheinung, daſs er aber auch in den allgemeinsten Gebrauch der uncivilisirtesten Völker des Nordens, die sich gegen jede Chinesische Sitte sträubten, kam, ist eine merkwürdige Erscheinung, zu welcher wir vorzüglich dreierlei Hauptursachen als mitwirkend, in folgenden, aus den Quellen uns bekannt gewordenen Daten, glauben nachweisen zu können. Diese Hauptursachen sind: 1) die Befriedigung eines physischen Bedürfnisses der Steppenbewohner in ihren kalten selbst wasserlosesten Wüsten, nämlich eines erwärmenden, behaglichen, nährenden, officinellen Trankes: 2) die Etiquette, und 3) die religiöse, sey es die philophische der Tao-Secte, oder die Buddhistische, wenn schon kaum bewuſstlose Weihe, welche durch die Buddha-Patriarchen und ihre Schule und Anhänger vom Anfange an, dem Getränke stillschweigend, als eine wohlthätige, zur Annahme auch nach auſsen, an alle buddhistisch-lamaische Völker mitgegeben war, unter welche der Theetrank einen ganz allgemeinen Eingang fand. Von den erstern, den ächten Chinesen, sagt I. Neuhof [21])

21) I. Neuhof Gesandtschaftsreise a. a. O. p. 349

bei seinem Besuche in China: diesen Trank, so heiſs getrunken, halten die Sineser so hoch als die Alchimisten ihren Lapidem Philosophorum und diesen mystischen Wahn bestätigen bei ihnen alle andern Daten. Man könnte sogar auf den Gedanken kommen, daſs er zu seiner Zeit seinen Antheil an dem geheimniſsvollen Trank der Unsterblichkeit der Tao-Secte hatte, der z. B. während der Tang-Dynastie eine so seltsame Rolle [22] selbst an dem Hofe der so oft dadurch bethörten Regenten spielte, und von dem so häufig als von einem Mysterium und Zauberei in ihren Annalen die Rede ist. Von der bekannten ganz allgemeinen Höflichkeit und selbst Etiquette, die überall beim Kommen und Gehen mit dem Theeschenken in jenem Lande beobachtet wird, sagt derselbe im Orient erfahrne Holländische Gesandte, der damals vielvermögenden Ostindischen Compagnie, zur Zeit des Aufblühens der Mandschu-Dynastie in China: »Ja, wer an groſser Herren Höfen was zu verrichten hat, dem wird auch von Stund an, nachdem man ihn niederzusetzen genöthigt, eine Tasse dieses Getränkes präsentiret.«

Nach der Mongolen-Geschichte haben wir schon oben von der groſsen Consumtion des Thees innerhalb China und von dem starken Zoll, den er für Khubilai Khans Casse abwarf, gesprochen; sicher fand der Gebrauch des Theetrinkens mit der Annahme der Chinesischen Etiquette am Hofe der Yuen, in Cambalu, ihrer Residenz in Petscheli, auch Eingang, wenn es schon auffallend ist, daſs Marco Polo durchaus keines warmen Getränkes bei ihnen erwähnt, ungeachtet derselbe doch von so vielen andern Arten der Getränke als Beobachter spricht. Daſs das Theetrinken am Hofe der aus China vertriebenen Mongolen in der Gobi

22) L. B P. Gaubil Hist de la Dynastie des Tang, in Mem. conc. l'hist. des Chinois, T. XVI. Unter Hiuen-tsong p. 32. Suen tsong p. 225. 238 etc.

noch fortdauerte, wird uns durch eine einzige Stelle in Ssanang Ssetsens Mongoliſchen Annalen verrathen, die zum Jahre 1470 n. Chr. G. gehört. In diesem Jahre, heiſst es dort, sey die Chatun oder die Fürstin Mandughai Ssetsen der Mongolen, mit dem Batu Möngki, einem ächten Sprossen vom Geblüt Tschingis Khans, als ihrem künftigen Gemahle versprochen gewesen. Einer der Fürsten der Chorlad habe aber beleidigender Weise von jenem gesagt, daſs er zu klein sey, um als würdiger Nachkomme des Herrschergeschlechtes der Bordschigen zu gelten. Hierauf habe die Chatun ihm die heftigsten Vorwürfe gemacht, und dann im Zorn eine mit heiſsem Thee [23]) gefüllte Schaale an den Kopf geworfen. Sie war 23 Jahr alt, als sie den freilich erst fünfjährigen Prinzen heirathete, der unter dem Namen Dajan Chaghan den Thron bestieg; sie ward die Besiegerin der Oirad, welche bis dahin die rechtmäſsige Dynastie der Tschingis Khaniden vom Mongolen-Throne verdrängt hatten. So konnte also wenigstens die Sitte des Theeverbrauchs unter Mongolen sich schon damals vom Hofe aus weiter verbreitet haben.

Unter den Ming ward Schah Rokh's Embassade (1419) an der Westgrenze des Reichs auf jenem groſsen Banquet, auch schon mit Thee regalirt; es ward ihr nämlich, wie Witsen sagt, »een Pot met Sineeschen Thee« [24]) vorgesetzt. Derselbe Persische Handelsmann, den Giov. Battista Ramusio um das J. 1550, in Venedig, wegen des Rhabarbers befragte, brachte diesem damals gröſsten Italienischen Kenner der Geographie die erste Nachricht von dem bis dahin in Europa noch unbekannten Thee mit; er nannte ihn

---

23) Ssanang Ssetsen Mongol. Geschichte, übersetzt von Schmidt. p. 181.

24) Witsen Noord en Oost Tartarye. Amsterd. T. I. p. 438.

Chiai Catai [25]), den Tscha der Catajer, d. i. Thee der Chinesen, und berichtete von seinen Tugenden, daſs alle Reisenden nach dem Lande eben so begierig seyen, von dieser Waare zu erhandeln, wie die Chinesen sie zu verkaufen; daſs sie aber dort theuer sey, und man für einen Sack Rhabarber nur eine Unze Chiai Catai erhalte (nämlich wohl an der Westgrenze des Reichs, von wo der Persische Handelsmann seine Waare, wie er selbst berichtet, über Turfan, Kaschgar, Bochara, Tauris nach Persien brachte, wo sie wie in Europa bis dahin noch unbekannt gewesen. So kam also der Thee nach Ispahan, wo ihn, wie wir oben sahen, Adam Olearius in der dortigen Kataischen Theeschenke am Maidan (Tzai Chatai Khane) im J. 1637 kennen lernte (s. oben S. 241). Zu L. Lange's Zeit (1721) ging der Thee aus China, mit den Kalmücken [26]) über Hami und Turfen nach West. Wenn er auch bei Persern weniger allgemeiner Trank werden konnte, da bei ihnen schon der Arabische Kaffe seine Stelle gewonnen hatte: so ist er doch wenigstens bei den Uzbeken in Khorasan [27]) noch im allgemeinen Gebrauche, wo B. Fraser (1821) bei den Uzbecken-Fürsten in Mushed, als Gast, damit zum Frühstück bewirthet wurde. Er ward mit Salz gekocht, gedickt durch seine eigenen Blätter, mit Brot und Butter genossen.

In dem Hoflager der Altyn Khane am Upsa-See lernten die Moskowitischen Gesandten zuerst das Theetrinken als Hof-Ceremoniel kennen (1638), und wurden gezwungen, Geschenke dieser unpreiswürdigen Waare, wie sie meinten, mit an ihren Czar zurückzu-

25) G. B. Ramusio Dichiaratione, in: Delle Navigationi e Viaggi Racc. etc. Vol. II. ed. Venetia. i Giunti, 1583. fol. 15. b.

26) L. Lange Journal in Rec. de Voy. au Nord. T. VIII. p. 269.

27) Fraser Narrative of a Journey into Khorasan. London, 1825. 4 p. 532.

nehmen. Das Getränk wurde dem Gesandten Starkow bei der Abschieds-Audienz Tschai [28]) genannt, und 200 Bach-Tscha (d. h. Papierpackete, jedes zu ¾ Pfund Russisches Gewicht) desselben, circa 100 Stück Zobel an Werth (1 Zobel zu 30 Kopek Werth, in Summa, sagt Fischer, damals 30 Rubel werth) wurden ihm als Gegenpräsente aufgedrungen. Alles Protestiren des Russischen Embassadeurs gegen so unnütze Waare half nichts, und es blieb bei dem, wie es vom Khane beschlossen war. So wurde das Getränk gleichsam gewaltsam nach Moskau gebracht, und — es fand Eingang. Wie es nun, von da aus, bei Kalmücken, Kirgisen, bis zur Wolga, an die Hoflager der Khane [29]) einheimisch wird, haben wir zum Theil schon oben gesehen.

In China sind in allen Dorfschaften, sagen die Reisenden [30]) von Neuhof bis auf Staunton, Theeschenken, wie bei uns Bierschenken; diese reichen aber, wie wir oben zeigten, bis in ihre westlichsten Colonien, bis nach Urum-tsi und Guldscha am Ili, bis in das Land der Verbrecher-Colonien; und selbst nach der jüngsten Ansiedlung von Uliassutai sahe Timkowski, von der Urga aus, eine Karawane von 40 mit Ziegelthee [31]) beladenen Kameelen abziehen. In der Historie der Mandschu [32]), die unter Kaiser Kanghi, Anfang des XVIIIten Jahrhunderts verfaſst wurde, steht, in dem Abschnitt, der

28) Fischer Sibir. Gesch. Th. II p. 694 – 697.

29) Comte J. Potocki Voy. au Caucase, ed. Paris 1829. Vol. I. p. 64; Bergmann Nomadische Streifereien unter den Kalmücken. Riga 1804. Th. IV. p. 236.

30) I. Neuhof Gesandtschaft a. a. O. p. 348. Staunton Embassy. T. II. p. 96.

31) Timkowski Voy. ed Paris. T. I. p 126. 446

32) Description de la Russie, trad. du Chinois p. Klaproth. Mém. relat. à l'Asie. Tom. I p. 100.

die Grenznachbarn Oloszu (Chinesisch) oder O-roos (Mandschurisch) d. i. die Russen betrifft: »sie trinken gern Wein, aber kennen den Thee nicht«, was ihnen, den Barbaren, zu denen sie wie alle Europäer gerechnet werden, offenbar noch als Rohheit angerechnet wird. Die Tungusisch-Mandschurischen Kaiser hatten in Pecking, wie wir aus Neuhofs Embassade wissen, an ihrem neuen Hofe schon die Chinesische Etiquette des Theeservirens angenommen; aber auch in ihrer Mandschuren-Heimath scheint die Sitte schon frühe in Gebrauch gekommen zu seyn. Als der Moskowitische Gesandte Ides (1692) nach Tsitsicar und Na-un-Koten, zum obern Songari-Flusse in das Land der Mandschurei kam, fand er in jedem Hause der dortigen Da-uren, in der Ecke zwei eiserne Töpfe, stets mit kochendem Wasser gefüllt, den einen zum Fleischkochen, den andern zum Theekochen [33]) bestimmt, und dasselbe fand Lor. Lange, am Khan oola [34]) bei den Mongolen (1727), auf seiner dritten Reise.

Als der groſse, furchtbare Chinesen-Krieg gegen die Oelöth beendigt war, und der siegende Oberfeldherr Tschaohoeï als Triumphator in Peking einzog (1760), ging ihm der Kaiser Khien-long, dem Gebrauche gemäſs, in voller Ceremonie entgegen zum ehrenvollsten Empfange. In dem Kaiserzelte angelangt, muſste der Triumphator sich setzen, und Se. Kaiserliche Majestät präsentirten ihm selbst die Tasse Thee mit den Worten: [35]) »Nimm die Tasse Thee, die ich Dir reiche; das ist alles was ich thun kann, um Dir meine Zufriedenheit mit Deinem Commando zu verstehen

33) Isbr. Ides Voy. de Moscou à la Chine in Rec. de Voy. au Nord. Amst. 1728 T. VIII. p. 103.

34) Lor. Lange in Pallas N. N. Beitr. Th. II. p. 91.

35) Mailla Hist. générale de la Chine. Tom. XI. p. 579.

Google

zu geben.« Diese Worte erhalten ihre wahre Bedeutung, wenn man an die religiös-philosophische Mystik des Tranks bei Lamen und Tao Bonzen denkt, und sich erinnert, daſs der Kaiser Khien-long selbst schon früher sich classischen Ruhm, als Chinesischer Dichter, durch sein berühmtes Gedicht auf den Thee sich errungen hatte. Auf einer jener groſsen Jagdpartien in der hohen Tartarei hatte er es gedichtet; es wurde allgemein gepriesen, und auch der Europäer muſs es lieblich und geistreich nennen [36]). Der Kaiser lieſs eine neue Art Porzellan-Tassen mit diesem Gedichte beschreiben, von denen er zwei Manufacturen errichten lieſs, um ihn zu eignem und Hofgebrauch, zu Ehrengeschenken u s w. mit denselben hinlänglich zu versehen [37]), die den Ruhm des Kaisers und des edlen Trankes, vereinigt, unter allen Völkern seines weiten Reiches verbreiteten. Auch wurde das Gedicht in die Prachtausgabe seiner gesammelten Gedichte (Yu tschi tsi, 24 Hefte) aufgenommen.

Ganz allgemein muſste der Thee im Norden werden durch die Anordnung der Mandschuren Kaiser, ihre Mongolischen Truppen [38]) mit den Theetafeln als Sold (wie die Chinesischen mit Reis) zu bezahlen, daher diese Tafeln überall, unter den nomadischen Völkern Nord-Asiens als Handelsmünze in Curs kamen, die nach Timkowski [39]) überall in der Mongolei wie in Daurien nun gültig ist. Seitdem sind diese jenen Völkern ein unentbehrliches Bedürfniſs geworden. Die Mongolen trinken fast nie Wasser [40]), als in den dringendsten Fällen; es fehlt oder

36) Khien-long Vers sur le Thé. Original et Traduction par le P. Amiot in Deguignes Ed Eloge de la Ville de Moukden. Paris 1770. 8 p 329 — 337.

37) Mailla Hist. gén l. c. T. XI. p. 609.

38) Dr. Rehmann sur les briques du Thé des Mongoles in Mémoires de la Societé Impér. des Naturalistes de Moscou. p 281.

39) Timkowski Voy. T. I. p. 36.

40) Timkowski Voy. II. p. 299.

ist doch sparsam und schlecht; doch immer hinreichend um Thee damit zu kochen, der auch das schlechteste Steppenwasser [41]) verbessert. Daher steht in ihrer Jurte, bei dem Aermsten wie bei dem Reichsten, stets ein Kessel bereit, diesen Ziegelthee mit Milch, Butter, Salz, scharfen Kuschir, Mehl, Reis, oder was sonst von nährender Zuthat vorhanden ist, zu kochen. Für ein gutes Pferd [42]) kann der Mongole, in der Gobi selbst, seine 60 Stück Ziegelthee (12 Lan Chinesisch = 96 Francs), jedes zu 4 Pfund Russisch Gewicht erhandeln. Der Ziegelthee ist an sich schon nährend, aus schlechtem Schwarzen wie Grünen Thee, Ueberresten und Gemisch anderer Sorten und selbst anderer Stauden (Pallas sagt Blätter von einer dem Prunus padus ähnliohen Staude) [43]), durch Schaafblut und Ochsenblut compact gemacht, um wie in Bouillontafeln zusammengepresst, bequem stückweise verbraucht und leicht verschickt zu werden; daher er eben, von der Ziegelsteinform, den Russischen Namen Kirpitschnoï Tschai, Ziegelthee, erhalten hat; bei Chinesen wird er nach Müller Tschuand Tschai, d. i. Tschuand-Thee [44]) genannt. Wie weit diese Erfindung, die an die runden Theekuchen bei Birmanen erinnert, zurückgeht, wissen wir nicht genau anzugeben. Sie scheinen in den nördlichen Provinzen China's erst fabricirt zu werden; aber der Reichshistoriograph Müller fand sie schon (1735) bei seinem Aufenthalte in Kjachta als gangbare Waare vor, und sagt, die Tataren und Bucha-

41) Bergmann Nomadische Streifereien unter den Kalmücken. Riga 1804. Th. IV. p. 236.

42) Timkowski Voy. II. p. 317; I. p. 64.

43) Pallas Histor. Nachriehten von Mongolischen Völkerschaften. Th. I. p. 180; Georgi Reisen Th. I. p 304.

44) Müller Nachrichten von der Handlung in Sibirien s. Samml. Russ. Gesch. Th. III. p. 585.

ren seyen davon groſse Liebhaber; ein Kasten mit 21 dieser Krepitschnoï oder Theekuchen, habe den Preis von 4 Tjün, oder werde für Geld zu 12 — 15 Rubel verkauft. Es ist derselbe der bei Buräten mit Mehl, Fett und allerlei anderm Zusatz, auch Saturan [45]) heiſst, den Timkowski und v. Bunge wohlschmeckend fanden und den diese Buräten wie Mongolen mit Leidenschaft und im Uebermaaſse [46]), die Kalmücken noch mit Mäſsigung genieſsen. So bleibt dem Thee eigentlich unter den Mongolen nur noch der Name; sein Inhalt ist allmälig zu etwas ganz anderem geworden, das dem Europäischem Gaumen wenig mehr zusagt, das auch der geborne echte Chinese keineswegs einnimmt, das aber den Mongolen und Buräten desto willkommner ist, je nährender, fettiger, dicker und seifenhafter, salziger, durch Natron Alcali, Vitriolsäure sogar, und je urinöser der Geschmack ist, denn im Nothfall, wenn andere Zuthat fehlt, mischen sie selbst die scharfe Asche des faulen Birkenholzes, oder der braunen untern Birkenrinde, Schulta genannt, hinzu. Diesem im Uebermaaſse genossenen Tranke schreibt Pallas [47]) das hagere und oft elende Aussehen vieler Buräten, viele ihrer Krankheiten, zumal unheilbarer Blutflüsse etc. zu; Dr. Röslein [48]) schreibt dem beigemischten Mineral-Alcali die verderblichen Verwüstungen der Pockenkrankheit unter diesen Völkern zu, daher auch Verbote von den Regierungen gegen dessen Misbrauch ergingen. Dem unmäſsig, 3mal täglich wiederholten Tranke, bei seinem Kosackengeleite in der Hohen Gobi, schrieb

45) v. Bunge Reisen bei v. Ledebour Altai Thl. II. p. 45; Timkowski Voy. T. I. p. 36

46) Pallas Histor. Nachrichten von Mongol. Völkerschaften. Th. I. §. 180; Dess. Russ. R. Th. III. p. 164; Georgi Reisen Th. I. p. 127; Siewers Sibir. Br. p. 19.

47) Pallas Hist. Nachr. I. p. 181; Dess. Russ. R. Th. III. p. 176.

48) Siewers Sibir. Br. p. 19.

Timkowski [49]), während seiner Reise deren Schwächung und häufige Erkältung in der feinen Plateauluft zu.

Aber nicht nur auf die nomadischen Völker, auch auf die Russisch-Sibirischen Ansiedler übt der schon eingerissene Misbrauch dieses Trankes, mit diesen Zusätzen, nicht wenig verderblichen Nachtheil aus, und Pallas wie Georgi [50]) klagen darüber bei den Sibirischen Bauern (als Fastenspeise mit Oel und Mehl) im Selenginskischen und Nertschinskischen; der Uebergang von diesem Tranke zu den häufigen Thee-Surrogaten [51]) in Sibirien, deren wir schon oben gedachten, ist ganz leicht, da er selbst schon, nach seiner eignen gedruckten Adresse, die eine Tafel Ziegelthee zu begleiten pflegt, nicht anders als ein Surrogat genannt werden kann. Pallas, der eine solche lobpreisende Kaufmannsanzeige vom Kjachter Markte mittheilt, wo sie, wie den Tabackspaketen auch, den Theepaketen beiliegt, übersetzt sie so:

»Aus der Fabrik Jun Zen Zedsi in der Provinz Nan-schin (wohl Nan-tschang-fu in der Provinz Kiangsi). Im zweiten Frühlingsmonat, zur Zeit, wenn die Thaue fallen, gesammelter, frischer, wohlschmeckender, gerühmter Thee, der die besten Theesorten Suulu, Pejoan, Lontan, Fynsu, Cjupan, Luidjän übertrifft.«

Nimmt man zu alle diesem Verbrauch dortiger Asiatischer Völker, auch noch den des Europäischen Marktes, von bester Qualität für Moskau und Petersburg, und den Ost-Europäischen Handel, so wird es nun begreiflicher, wie der Transito dieser Hauptwaare nebst so vieler

49) Timkowski Voy. T. I p 44.

50) Pallas Hist Nachr. T. I. p. 181; Georgi Reis. T. I. p. 349.

51) Ueber Surrogate in Sibirien s Pallas R. R. Th. II. p. 566, 655; Histor. Nachr. Th. I. p. 180; Schangin Altai-Reise in N. nord. Beitr. VI. p. 33, 38; Patrin ibid. IV. p. 191; Georgi Reisen Th. I. p. 304, 349.

andern selbst die Wüste der Gobi gleich einer Nubischen zwischen Meroe und Theben, oder einer Arabischen und Syrischen der Gerrhäer nach oder von Babylon bis Palmyra, in früheren Jahrhunderten, in eine nicht wenig belebte Heerstraſse umzuwandeln vermochte, wodurch die Urga und Kjachta zu Rollen vorbereitet werden, welche gewisse welthistorische Städte für die Völkercivilisation zu übernehmen berufen sind.

Die Zollstätten der Chinesen zu Kalgan und der Urga am Ein- und Ausgange der Wüste, würden darüber die sicherste Auskunft geben können. Timkowski gilt uns hier in Ermangelung jener Register als lehrreicher Augenzeuge. Während seines kurzen Aufenthaltes in der Urga traf er dort die Karawane mit 40 Kameelladungen Ziegelthee [52]) (wahrscheinlich Truppensold) für Uliassutai; von da an begegneten ihm, während des Durchmarsches mitten durch die Gobi (vom 25. Sept. bis 14. Nov), nun täglich, Handelszüge der verschiedensten Art; davon werden allein, in Bezug auf Thee [53]), genannt: den 2ten Oct., am Darkhan-Berge eine Chinesische Karawane von 200 Karren mit Schwarzem Thee, erster Qualität, beladen, von Schan-si nach Kjachta gehend; eine Heerde von 400 Ochsen, ihr Eigenthum, weidete neben dem ganz gemächlich fortschreitenden Zuge. Den 6ten Oct. kam eine zweite Thee-Karawane vorüber; den 9ten eine dritte, mitten in der Wüste, mit Kaiserthee; und hier in den Stationen dieser Einöde, wo etwa Tempel und Altäre standen, hatten die Lama's ihren Burkhanen und Idolen als Opfer, neben Butter, Milch, Hirse stets auch Thee vorgesetzt. Am 4. Nov., in der südlichen

52) Timkowski Voy. T. I. p. 126.

53) Timkowski Voy. T. I. p. 170, 176, 186, 200, 252, 267, 2[illegible]; II. p. 407.

Hälfte der Godi, der westlichen Sunnit, begegnete die 4te groſse Thee-Karawane, welche für Kjachta bestimmt war, am 6 Nov. die fünfte; den 12. und 14. November, im Lande der Tschachar (Grenzmongolen gegen China), zogen nun beständig Thee-Karawanen an unsern Reisenden, zu 100, 200 bis 250 Kameelladungen vorüber. Es näherte sich die Zeit des Haupttransportes des ordinairen Thees, der auf Kameelen, nur in der Winterzeit verladen wird: um auf dem groſsen Markt in Kjachta für Januar und Februar feil stehen zu können (Preiscourant des Thees auf diesem Markt, zu Pallas Zeit, s. Pallas R. R. Th. III. p. 151 — 152). Dieser auſserordentlichen Transportmassen ungeachtet, welche gegen Khalgan hin so sehr zunahmen, sagte man Timkowski, daſs an diesem Orte noch immer Waare in Bereitschaft liege, um 2000 Kameele damit zu beladen, und auf der Rückreise, obwol mitten im Juli, zogen ebenfalls wieder Karawanen mit Ziegelthee beladen, an der Russischen Mission vorüber. Der Thee hat also die Wüste der Gobi, seit einem Jahrhundert, in ein Land der Passage verwandelt; er hat eine allgemein geltende Münze, gleich den Salztafeln in Afrika unter die Nomaden-Völker Asiens eingeführt, und durch den Umtausch des Pelzwerks der Sibirischen Polarländer gegen das Aroma des Chinesischen Südens ist hier, in diesem Lande der Passage, der Verkehr der Völker des Nordens der Erde, mit denen des äuſsersten continentalen Orients, in eine eben so junge Verbindung gesetzt, wie jene durch die Levante eine antike ist, welche seit Jahrtausenden den Occident der Erde durch den Gewürzhandel an den Orient knüpfte, der die maritime, erst seit den Portugiesischen Zeiten, seit drei Jahrhunderten gefolgt ist.

Ueber den Paraguaythee (*Ilex paraguariensis A. St. Hil.*);

von

August v. St. Hilaire.

»In den Umgebungen von Curitiba, in der brasilischen Provinz St. Paul, wächst eine interessante Pflanze und zwar sehr häufig. Es ist der unter dem Namen *Arvore do Mate* oder *da Congonha*-Baum, welcher den berühmten Paraguaythee liefert. Als, während der Zeit meiner Reise, die politischen Verhältnisse die Communicationen zwischen dem eigentlichen Paraguay und Buenos Ayres und Monte Video fast unmöglich machten, kam man von diesen Städten nach Paraguay, einem Hafen ohnweit Curitiba, um den *Mate* zu suchen. Als die spanischen Amerikaner zwischen dem in Paraguay und dem in Brasilien zubereiteten Kraute einen groſsen Unterschied fanden, so glaubten sie, daſs dieses von einem andern Gewächse abstamme. Exemplare, welche ich von Paraguay erhalten hatte, setzten mich in den Stand, den brasilischen Autoritäten, den Baum von Curitiba als einen dem von Paraguay völlig ähnlichen zu bezeichnen, und die Identität beider wurde mir völlig bewiesen, als ich selbst die Matebäume sah, welche die Jesuiten in ihren alten Missionen angepflanzt hatten. Wenn also der Paraguay Mate von einer vorzüglichern Beschaffenheit ist, als der brasilische, so hängt dieses allein von der Verschiedenheit im Verfahren ab, welches man bei der Zubereitung der Pflanze anwendet. Bisher waren die Schriftsteller wenig einig über die Gattung, zu welcher diese Pflanze gehörte; da ich sie aber mit Blumen und Früchten gefunden habe, so konnte ich sie analysiren. Ich habe mich überzeugt, daſs sie zur Gattung *Ilex* gehört, und charactrisire sie wie folgt:

ILEX PARAGUARIENSIS *): *Glaberrima; foliis cuneato-*

*) Gelehrte, welche nach mir schrieben, glaubten das Wort *Paraguayensis* statt *Paraguariensis* gebrauchen zu müssen. Nicht

Digitized by Google

lanceolatove-ovatis, oblongis, obtusiusculis, remote serratis; pedunculis axillaribus multipartitis; stigmate quadrilobo; putaminibus venosis."

Indem ich über diesen Gegenstand also mich ausdrückte, kurze Zeit nach meiner Rückkehr von Amerika*), glaubte ich deutlich gezeigt zu haben, daſs der wahre Mate oder Paraguay-Thee in Brasilien natürlich wachse. Indessen hat ein englischer Botaniker, durch eine mir leicht erklärliche Ursache, Herr Lambert, in seinem wichtigen Werke über die Gattung *Pinus*, diese Thatsache in Zweifel gestellt. Da es sich aber hierbei nicht um einen reinen speculativen Punkt der Botanik handelt, sondern um einen Gegenstand, der für den brasilischen Handel von der gröſsesten Wichtigkeit ist, so hielt ich es für unerläſslich, in neue Details darüber einzugehen.

Der Mate von Paraguay, derjenige, welchen die Jesuiten in ihren Missionen angepflanzt hatten, ist wirklich die Pflanze, welche Lambert in seinem Werke, auf der 4ten Tafel des Appendix, abgebildet hat, und die er, wie ich es zuvor gethan hatte, *Ilex Paraguariensis* nennt; dieses ist nun durchaus dieselbe Pflanze, welche in den Umgebungen von Curitiba wächst, und die man im Groſsen ausführt; es ist ferner dieselbe Pflanze, welche ich im südlichen Theile der Provinz der Minen gefunden habe, in der Nähe der Stadt Barbacena, unter *Araucaria brasiliensis.* †)

---

ohne Absicht habe ich dieses letzten Ausdrucks mich bedient. Er findet sich in den alten Schriftſtellern über Paraguay, und es würde auch nicht schwer seyn, zu beweisen, daſs er der richtige ist.

*) Aperçu d'un voyage dans l'interieur du Brésil (Mém. Mus. IX). Introduct. à l'hist des plantes les plus remarquables du Brésil et du Paraguay p. XLI. In diesem letzten Werke ist durch einen Irrthum *Ilex Mate* gedruckt, statt *Ilex Paraguariensis*.

†) Der Abbé Vellozo von Villa Rica giebt an, daſs sie allgemein in den Minen wachse. Der Pater Jose Mariano Vellozo (*Fl. fluminensis*) sagt, daſs sie in der Provinz von Rio de Janeiro wachse. Es ist unmöglich, den geringsten Zweifel zu haben über die Identität ihrer Pflanze mit der meinigen.

Was die *Cassine Congonha* der Herren Spix und Martius betrifft, welche Lambert abgebildet hat (Pin. app. t. 6.), unter dem Namen *Ilex Congonha*, und von der er glaubt, daſs ich sie mit dem *Herba* von Paraguay verwechselt habe, so habe ich davon in keiner Stelle in meinen Schriften gehandelt. Es ist wahr, ich habe diese Pflanze in mehreren Theilen der Provinz der Minen gefunden; ich habe sie aber nirgends Congonha nennen hören; und erst nach meiner Rückkehr fand ich in dem schönen Werke der bayerschen Gelehrten, daſs einige Personen in der Gegend von St. Paul sie unrichtigerweise *Congonha* nannten, ein Name, welcher zu Minas Geraes und St. Paul mit dem vom *Mate* synonym ist. In der Provinz der Minen, wo man keinen gewöhnlichen Gebrauch vom *Mate* macht, giebt es verschiedene Pflanzen, die man, nach den verschiedenen Bezirken, aus Irrthum *Congonha* nennt; bald ist es eine *Luxemburgia*, bald eine *Vochysia*, bald eine Species meiner neuen Gattung *Trimeria* *), und es ist augenscheinlich, daſs man diesen falschen Mates auch die *Cassine Congonha* von Martius beizählen muſs. Uebrigens hat auch dieser Gelehrte, auf jene Art, die den edlen Mann und den reinen Freund der Wissenschaft characterisirt, in seiner schönen Rede über die Physiognomie der Gewächse erklärt, daſs die *Cassine Congonha* nicht der wahre *Mate* sey.

Aus allem diesem sieht man, daſs man sich nicht zu wundern braucht, wie es der gelehrte Lambert gethan hat, in meiner Beschreibung von *Ilex Paraguariensis* Charaktere zu finden, die der *Cassine Congonha* gar nicht zukommen *), weil ich nie daran gedacht habe, diese letztere Pflanze zu beschreiben. Aus allem diesem ferner folgere ich, weil die Wahrheit in dieser Sache von einer zu groſsen

*) Ich werde diese Gewächse in einer detaillirten Abhandlung über den Paraguay-Thee beschreiben.

*) *Ilex Paraguariensis* muſs die Species seyn, der man am meisten den Namen *Congonha* beilegt, denn es ist die einzige, die Abbé Velloso mit diesem Namen bezeichnet.

Digitized by Google

Wichtigkeit ist, daſs wenn der Mate von Curitiba von einer geringeren Qualität ist, als der von Paraguay, dieses vielleicht von einer Verschiedenheit des Bodens abhängt, vorzüglich aber, weil die Curitibanos bisher die Pflanze nachlässig verpflegten, und nicht, wie Lambert es glaubt, daſs ihre Art nicht diejenige von Paraguay sey.

Dritte Abtheilung.

Literatur und Kritik.

Genera plantarum Florae germanicae iconibus et descriptionibus illustrata auctore *Th. Fr. Lud. Nees ab Esenbeck*, Phil. et Med. Dr. in Universitate Friedericia Wilhelmia Rhenana Professore p. o. Fasciculus I. Bonnae sumtibus Henry et Cohen. (20 Taf. auf Stein grav. und eben so viele Blätter Text. gr. 8.)

Mit dieser ersten Lieferung haben wir den Anfang eines Werkes erhalten, dessen Mangel schon längst fühlbar war, da wir ein solches, dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechend, durchaus vermiſsten. Der Verfasser sagt in der Vorerinnerung, daſs er die Charaktere der vaterländischen Flora, nach etwas erweiterten Gränzen und die meisten europäischen Pflanzengattungen umfassend, durch Wort und Bild zu versinnlichen sich vorgenommen und dabei als höchstes Ziel sich gesetzt habe, dem Anfänger die Kenntniſs der Gattungs-Kennzeichen, als die Grundlage der ganzen Systematik, zu erleichtern. Wir haben in der neuesten Zeit leider so manche botanische Schriften, angeblich zum Gebrauche für Anfänger erhalten, welche, man sollte meinen, nur in der Voraussetzung abgefaſst wurden, als sey für den Anfänger alles gut genug, wenn es nur einem Buche oder Bilderwerk ähnlich sähe, daſs Referent nur mit Miſstrauen eine Schrift in die Hand nimmt, auf deren Titel „zum Gebrauche für Anfänger" zu lesen ist. Um so mehr muſste es ihn freuen, in dem vorliegendem Werke die von

Digitized by Google

dem Verfasser ganz mit der seinigen übereinstimmende Ueberzeugung, wo nicht ausgesprochen, doch in der That dargelegt zu sehen, daſs nichts eine so groſse Umsicht und eine so gründliche Bearbeitung erfordere als gerade ein für den Anfänger bestimmtes Werk. Wie überall, wer baut, zuerst für eine gute, feste und dauerhafte Grundlage zu sorgen hat, damit sein Gebäude selbst fest stehe und Dauer habe, so müssen wir auch in der Wissenschaft vor allen Dingen bei dem Anfänger einen festen und sichern Grund legen, wenn derselbe mit Erfolg und Glück seine Studien weiter verfolgen soll. Es wird aber ein in diesem Geist verfaſstes Werk nicht allein von dem Anfänger, sondern auch von dem in der Wissenschaft schon Bewanderten mit wahrem Interesse aufgenommen und mit Vortheil benutzt werden, und dies ist als der wahre Prüfstein eines den Anforderungen der Zeit entsprechenden Werkes mit Sicherheit anzunehmen. Wenn wir nun, wie es in der vorliegenden Schrift wirklich der Fall ist, diese doppelte Aufgabe auf eine sehr befriedigende Weise gelöst sehen, so wird es zur angenehmen Pflicht, dieselbe einem Jeden zu empfehlen, welchem es um das gründliche Studium der Wissenschaft Ernst ist.

In dieser ersten Lieferung finden wir die Gattungscharaktere folgender Gattungen abgebildet und erläutert: *Fam. Coniferae: 1. Pinus Link. 2. Picea Link. 3. Abies Link. 4. Larix Tournef. 5. Cupressus Rich. 6. Thuia Rich. 7. Juniperus Lin. 8. Ephedra Tournef. 9. Taxus Tournef. — Fam. Betulaceae: 10. Betula Tournef. 11. Alnus Tournef. — Fam. Cupuliferae: 12. Carpinus Tournef. 13. Ostrya Mich. 14. Corylus Lin. 15. Quercus Lin. 16. Fagus Tournef. 17. Castanea Tournef. — Fam. Platanaceae: 18. Platanus Tournef. — Fam. Salicinae: 19. Salix Tournef. 20. Populus Tournef.*

Man sieht hieraus, daſs der Verfasser sogleich mit Gattungen beginnt, deren Untersuchung und Erläuterung äusserst schwierig, aber auch um so dankenswerther ist, als

die Charaktere der meisten dieser Gattungen in unsern systematisch-beschreibenden Werken meist unklar und nicht selten sogar unrichtig angegeben sind, wodurch nicht nur dem Anfänger, sondern auch dem Geübten oft unübersteigliche Hindernisse beim Bestimmen der Pflanze in den Weg gelegt werden. Hier sind nun durch die getreue bildliche Darstellung aller zur Erkennung einer Gattung nöthigen Theile, so wie durch die genaue und ausführliche Beschreibung derselben, die sichern Mittel zur richtigen Bestimmung der Gattungen an die Hand gegeben und dadurch zugleich der Weg gezeigt, wie man die Pflanze in der Natur zu untersuchen habe, um den klaren Ueberblick dieser wesentlichen Theile zu erlangen, und wer mit diesen Blättern in der Hand die Pflanze selbst vergleichen will, dem werden wohl leicht jene Zweifel sich lösen, die uns beim Bestimmen nach den gewöhnlichen botanischen Schriften so oft noch bleiben und nicht selten den Anfänger von dem so nöthigen Selbstuntersuchen abschrecken.

Die fleiſsige Benutzung des lateinischen Textes wird noch den Vortheil gewähren, daſs sie den Anfänger auf die leichteste Weise mit der botanischen Terminologie bekannt macht und er dadurch zugleich ein bequemes Mittel erhält, die Floren und gröſsern beschreibenden Werke verstehen und mit wahrem Vortheil benutzen zu lernen. Da ferner bei jeder Gattung neben der Linné'schen Classification auch die natürlichen Klassen und Familien angegeben sind, so wird dadurch zugleich die Möglichkeit gegeben, sich einen Ueberblick des natürlichen Systems, so weit es sich auf vaterländische Pflanzen bezieht, zu erwerben, ein Erforderniſs, welches dem Botaniker vom Fache sowohl, als dem Arzte und Pharmaceuten in unsern Tagen nicht mehr abgehen darf, da die Kenntniſs der natürlichen Verwandtschaften der Pflanzen nicht blos für die richtige Deutung ihres Baues von gröſster Wichtigkeit ist, sondern auch auf die Erforschung ihrer Eigenschaften und Heilkräfte einen

Digitized by Google

sehr bedeutenden Einfluſs äussert und gewiſs noch mehr äussern wird, wenn man einmal von dem Gesichtspunkte jener Verwandtschaft aus die Erforschung dieser Eigenschaften und Kräfte mehr allgemein verfolgen wird.

Der Ausführung der Abbildungen können wir nur das gröſste Lob ertheilen, sie sind mit sehr groſser Genauigkeit und Reinheit gegeben, so daſs auch in dieser Hinsicht das Werk sich den besten dieser Art zur Seite stellen darf. Was aber dasselbe zum allgemeinen Gebrauche noch mehr empfiehlt, ist der im Verhältnisse zu ähnlichen Werken äusserst billige Preis, indem nach der Ankündigung der Verleger jedes aus 20 Tafeln mit dem dazugehörenden Texte bestehende Heft im Subscriptionspreis nicht über 1 Thaler zu stehen kommen soll, ein Grund mehr, um diese trefflichen Blätter allen Freunden der Botanik zu empfehlen.

Möge dieses nützliche Unternehmen durch eine recht allgemeine Theilnahme die wohlverdiente Unterstützung finden. Dem verdienstvollen Verfasser aber wünschen wir Gesundheit und Muse, um das so schön begonnene Werk zum Nuzzen und Frommen der Wissenschaft recht bald vollenden zu können.

Google

ANNALEN DER PHARMACIE.

VI. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber zwei organische Säuren, welche in Mineralwassern vorkommen.

Von

J. Berzelius *).

In dem *Porlawasser* habe ich zwei elektro-negative organische Stoffe aufgefunden, von welchen ich den einen *Quellsäure*, *acidum crenicum* (von κρηνη Quelle) nenne und den andern *Quellsatzsäure*, *acidum apocrenicum*, weil er von dem vorhergehendem nach Art der Extractabsätze gebildet wird. Sie machen sehr wahrscheinlich einen allgemeinen Bestandtheil der Quellwasser aus und sind, was wir bis jetzt Extractivstoff in den Quellen genannt haben. Das Porlawasser, obgleich es aus einer sehr starken Ader in Menge hervorquillt, ist doch daran so reich, daſs es gelb ist. In Berührung mit der Luft setzt sich aus dem Wasser ein brauner Ocker ab, der basisch-quellsaures und quellsatzsaures Eisenoxyd enthält. Man gewinnt die Säure am leichtesten aus dem Ocker und ich bin überzeugt, daſs der Ocker aus den meisten Eisenquellen angewendet werden kann (so wie

*) Briefliche Mittheilung.

Google

auch Sumpferze und Raseneisenstein, die jedoch ärmer daran sind). Man muſs den Ocker mit einer Auflösung von kaustischem Kali so lange kochen, bis das Eisenoxyd, anstatt ein feines Pulver zu bilden, welches durch das Filtrum mitgeht, die flockige Beschaffenheit des Eisenoxydhydrats bekommt. Man filtrirt dann; das Durchgehende ist dunkelbraun. Es wird mit Essigsäure gesättigt und ein geringer Ueberschuſs davon zugesetzt; man versetzt dann die Auflösung so lange mit essigsaurem Kupferoxyd, als noch ein brauner Niederschlag erscheint. Ist der Niederschlag weiſslich und bleibt so, so muſs mehr Essigsäure zugesetzt werden. Auf diese Weise scheidet man das quellsatzsaure Kupferoxyd ab. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, ein sehr kleiner Ueberschuſs davon ist dabei nicht schädlich. Dann wird essigsaures Kupferoxyd zugemischt, so lange als noch ein weiſs-grünlicher Niederschlag entsteht. Es ist dies quellsaures Kupferoxyd und vermehrt sich bedeutend, wenn man die Flüssigkeit einige Stunden in einer Temperatur von + 60° bis 80° hält. Der Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen und gewaschen. Beide diese Niederschläge werden, jeder für sich mit etwas Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nimmt man zuviel Wasser, so bekommt man ein nicht zu filtrirendes braunes Liquidum. Man nimmt das Schwefelkupfer auf ein Filtrum und dampft die Flüssigkeit im Vacuo zur Trockniss ein. Die Quellsäure liefert ein dunkelbraun-gelbes Extract, welches man in absolutem Alkohol auflöst. Dieser hinterläſst gewöhnlich ein saures Salz von quellsaurer Kalkerde, welches in Wasser auflöslich ist. Die Alkohol-Auflösung wird im Vacuo abgedampft und hinterläſst die Quellsäure, noch ein wenig mit Quellsatzsäure gemengt. Um diese abzuscheiden wird die Säure in Wasser aufgelöst, mit Bleizucker-Auflösung tropfenweise versetzt, so lange als der

Niederschlag noch bräunlich wird, dann abfiltrirt und das Rückständige mit basisch-essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die abgeschiedene Säure giebt dem Wasser einen Stich in's Gelbe und hinterläſst im Vacuo eine vollkommen durchsichtige gelbliche nicht im mindesten krystallinische Masse, welche nach völligem Austrocknen hochgelb wird und im ersten Augenblick krystallinisch zu seyn scheint; sie ist aber nur voll von parallelen Sprüngen. Sie ist ohne Geruch. Setzt man die Zungenspitze auf die trockne Säure, so schmeckt sie erst stechend und deutlich sauer, dann adstringirend. Aufgelöst schmeckt sie nur zusammenziehend. Sie reagirt stark auf Lakmus. In der Luft bräunt sich die Auflösung und es bildet sich Quellsatzsäure darin. Sie ist in allen Verhältnissen in Wasser und in wasserfreiem Alkohol auflöslich. Die quellsauren Salze mit alkalischer Basis ähneln Extracten, sind im wasserfreiem Alkohol unauflöslich, in wasserhaltigem löslicher nach dem der Wassergehalt gröſser ist. Das Ammoniaksalz wird während des Abdampfens sauer. Der Luft ausgesetzt bräunen sich diese Salze sehr geschwind und quellsatzsaure Salze bilden sich darin, welche doch durch feuchtes und gelatinöses Thonerdehydrat weggenommen werden können. Quellsaures Kali, der trocknen Destillation ausgesetzt, giebt eine kohlensaures Ammoniak enthaltende Flüssigkeit; die Quellsäure enthält also Stickstoff. Quellsaure Salze mit alkalischer Erde zur Basis sind auch in Wasser etwas auflöslich und trocknen zu einem firniſsartigen Ueberzuge ein. Die Quellsäure fällt essigsaures Bleioxyd mit schwach gelblicher Farbe, essigsaures Kupferoxyd mit weiſsgrünlicher. Mit Eisenoxydul giebt sie ein lösliches Salz; mit Eisenoxyd ein unauflösliches, welches aber in caustischem Ammoniak löslich ist. Sie schlägt sogar das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd nieder. Der Niederschlag ist weiſslich-

grauroth. Sie schlägt salpetersaures Silberoxyd nieder. Der Niederschlag wird bald purpurfarbig, löst sich aber vollkommen in Ammoniak. Ein wenig salpetersaures Silberoxyd in quellsaurem Kali giebt keinen Niederschlag, weil ein lösliches Doppelsalz entsteht.

Die Quellsatzsäure ist braun und ähnelt einem vegetabilischen Extract. Ihr Geschmack ist rein zusammenziehend. Sie ist im Wasser wenig auflöslich; löst sich aber in einer Auflösung von Quellsäure. In wasserfreiem Alkohol ist sie löslicher wie in Wasser, obgleich der Alkohol nicht gleich darauf einwirkt. Aus einer wäſsrigen Auflösung wird sie von Salmiak, welchen man darin auflöst, beinahe vollständig ausgefällt; sie bildet dann dunkelbraune Flocken, in vielem reinem Wasser wieder auflöslich. Ihre Verbindungen mit den Alkalien sind vollkommen neutral, schwarzbraun, extractähnlich und in Alkohol unauflöslich. Sie treibt die Essigsäure aus ihren Verbindungen; daher löst sie sich in groſser Menge in einer Auflösung von essigsaurem Kali, welche dadurch die Eigenschaft bekommt Lakmus zu röthen. Das Ammoniaksalz bekommt auch diese Eigenschaft durch's Abdampfen. Die Baryt-, Kalk- und Talkerdesalze sind schwer auflöslich. Die Erd- und Metalloxydsalze sind im allgemeinen unauflöslich, mit Ausnahme des Eisenoxydulsalzes. Das Kupferoxydsalz löst sich nach und nach beim Waschen. Die Auflösung schmeckt metallisch und hinterläſst einen braunen Firniſs. Die Quellsatzsäure enthält Stickstoff, so wie die Quellsäure.

Diese Säuren sind Produkte der Zerstörung von vegetabilischen Körpern. Man findet die Quellsäure in vermodertem Holze und eine Säure, die der Quellsatzsäure analog, nicht aber damit vollkommen identisch ist. Ob dieses von fremden Beimischungen kommt, habe ich nicht ausmachen können. Mit diesen analoge Säuren bekommt man, wenn

Humus, Holzkohle, Guſseisen u. dergl. in Salpetersäure aufgelöst und das Produkt mit Alkali behandelt wird. Bei dieser Behandlung erst mit Alkali entstehen sie. Sie sind den Quellsäuren so ähnlich, daſs ich anfangs glaubte, es wäre kein Unterschied. Ein solcher existirt jedoch.

Ueber die vegetabilischen Substanzen, welche sich dem Kampfer nähern, und über einige ätherische Oele

von

M. J. Dumas.

Die Familie der ätherischen Oele theilt sich in mehrere Gruppen: die erste umschlieſst die blos aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Oele, wie das Citronen-, das Terpentin-Oel und die Naphtha; die zweite begreift in sich die sauerstoffhaltigen Oele, wie den Kampfer, das Anisöl und viele andere; die dritte Gruppe endlich besteht aus solchen ätherischen Oelen, die in ihre Zusammensetzung ein neues Element aufnehmen, z. B. das Senföl, welches Schwefel und das Bittermandelöl, welches Stickstoff enthält.

Die zwischen den ätherischen Oelen und den Kohlenwasserstoff-Verbindungen stattfindenden Aehnlichkeiten, welche ich einer allgemeinen Untersuchung unterworfen habe, bewogen mich diejenigen dieser Oele zu analysiren, welche so entschiedene Karaktere besitzen, daſs die erhaltenen Resultate als absolut betrachtet werden können. Dies ist das einzige jetzt anwendbare Mittel zur Aufklärung dieses Theils

der organischen Chemie, denn in Bezug auf die allgemeine Zusammensetzung der ätherischen Oele reichen die bekannten Thatsachen hin, um zu zeigen, daſs es an Wasserstoff und Kohlenstoff sehr reichhaltige Körper sind.

Diese Abhandlung ist insbesondere der Untersuchung der krystallisirbaren ätherischen Oele gewidmet. Meine Versuche hatten zum Gegenstand: den gewöhnlichen Kampfer, das feste Anisöl und das krystallisirte Pfeffermünzöl. Man verschafft sich diese Körper viel leichter, als die andern analogen Produkte und bei der Wahl derselben nahm ich mir vor, erst eine genaue Geschichte davon zu entwerfen, wodurch das Studium der analog zusammengesetzten, aber nur zufällig und in geringer Menge zu erhaltenden Körper erleichtert würde.

Der Kampfer ward schon von mehreren Chemikern untersucht, unter welchen ich Hrn. Liebig hervorhebe, dessen Talente und Genauigkeit bekannt sind. Bei der Auffindung einer obgleich geringen, allein zur Veränderung der Zusammensetzungsformel des Kampfers hinreichenden Differenz zwischen seiner Analyse und der meinigen ward ich geneigt die Genauigkeit meiner Resultate in Zweifel zu ziehen. Sobald ich demnach Kenntniſs von der Analyse Hrn. Liebigs bekam, wiederholte ich die meinige und lieſs sie auch durch die HHrn. Jacquelin und Laurent, zwei meiner in dieser Art Analysen sehr geübten Schüler, wiederholen, ohne daſs dieselben meine Resultate kannten. Sie stimmten in ihren verschiedenen Versuchen mit den meinigen überein.

Auf der andern Seite, eine Verfälschung des gewöhnlichen im Handel vorkommenden Kampfers befürchtend, gebrauchte ich die Vorsicht, aus der Mitte eines sehr schönen Kampfer-Brodes isolirte, sehr voluminöse Krystalle zu nehmen und diese zu analysiren; allein ich erhielt immer dieselben Zahlen.

Es folgt aus diesen verschiedenen Versuchen, daſs der Kampfer ein wenig mehr Wasserstoff und etwas weniger Kohlenstoff enthält, als Hr. Liebig gefunden hat. Hier die Data der Analysen:

	Kampfer.	Kohlensäure.	Wasser.
I.	0,400	1,135	0,373
II.	0,400.	1.158	0,380
III.	0,400	1,135	0,365
IV.	0,439	»	0,412
V.	0,406	1,167	0,383

Diese Resultate auf 100 Theile zurückgeführt geben:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	78,51	80,10	78,51	»	79,50
Wasserstoff	10,36	10,52	10,12	10,41	10,46
Sauerstoff	11,14	9,38	11,37	»	10,04

Wird die Zusammensetzung des Kampfers nach der Formel $C^5 H^8 O\frac{1}{2}$ berechnet, so findet man:

5 C	382,6	79,28
8 H	50,0	10,36
½ O	50,0	10,36
	482,6	100,00

was mit dem Gefundenen so sehr übereinstimmt, als man es bei einer Analyse der Art erwarten kann; denn der Kampfer ist eine schwierig zu verbrennende Substanz.

Bliebe noch Einiges zweifelhaft über die Art der Auslegung, welche man diesen Zahlen geben kann, so scheint mir dieses durch die Untersuchung der Eigenschaften des Kampfers gänzlich gehoben zu werden.

Ich bestimmte das specifische Gewicht des Kampfers. Die Data des Versuchs sind folgende:

Digitized by Google

Gewicht der Kugel mit Luft	55 Gr.	,443
» » » voll Dampf	56 -	,174
Druck		0m,7667
Temperatur des Dampfs		230° (Quecksilberthermometer)
Inhalt der Kugel		273 Kubikcentimeter
Temperatur der Luft		15° Cels.

woraus man für das Gewicht des Liters Kampferdampf 7,103 und für dessen spec. Gew. 5,468 erhält.

Nach der Analyse des Kampfers wäre diese Substanz zusammengesetzt aus 1 Vol. Camphogène und ½ Vol. Sauerstoff; was für das spec. Gew. seines Dampfs giebt:

1 Vol.	Camphogène	4,7634
½ »	Sauerstoff	0,5513
		5,3147

Diese Zahl weicht zu wenig von der vorigen ab, als daſs man die Zusammensetzung des Kampfers auf eine andere Art ausdrücken könnte.

Proust hatte die Existenz des Kampfers in dem Lavendelöl und in dem einiger andrer Labiaten angekündigt. Die Chemiker, welche dieses Factum anfangs anerkannten, bezweifelten es später, als sie sahen, daſs alle ätherischen Oele, lange der Luft ausgesetzt, dem Kampfer analoge Krystalle geben können.

Sehr begierig den Lavendelöl-Kampfer, welcher sich in der Sammlung des Collège de France vorfand, mit dem gewöhnlichen Kampfer zu vergleichen, stellte ich eine Analyse desselben an.

Ich erhielt aus 0,400 angewandten Lavendel-Kampfers 0,377 Wasser und 1,146 Kohlensäure, oder

Kohlenstoff	79,27
Wasserstoff	10,46
Sauerstoff	10,27

d. h. genau dieselben Resultate, wie von dem gewöhnlichen Kampfer.

Obgleich ich die Untersuchungen über den Körper, welchen ich mit dem Namen Camphogène belegte, noch nicht beendigt habe, ist es doch nöthig zum Verstehen dieser Abhandlung einige Facta aus der Arbeit über diesen interessanten Körper mitzutheilen, welche mich gegenwärtig beschäftigt.

Es giebt einen aus 5 Vol. Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff bestehenden Kohlenwasserstoff, welcher sich mit der Chlorwasserstoffsäure zu einem festen, aus gleichen Volum. Säure und Base bestehenden, unter dem Namen *künstlicher Kampfer* bekannten Aether verbindet.

Das Camphogène bildet mit Sauerstoff im Verhältniſs von 2 Vol. zu 5 vereinigt, die Kampfersäure der Chemiker.

Es bildet noch viele andere neue oder schon bekannte Verbindungen, allein die so eben angeführten reichen zu dem Beweis hin, daſs das Camphogène gleich dem Cyan sich oxydiren kann, und gleich dem ölbildenden Gase die Eigenschaften einer salzfähigen Base besitzt.

Das Camphogène ward von Hrn. Oppermann aus dem künstlichen Kampfer durch Zersetzung mit gebranntem Kalk dargestellt. Dieses Verfahren ist langwierig, blos im Kleinen ausführbar und wird vermeidlich durch die anzuführenden Resultate.

Es ist jedenfalls sehr interessant und sehr belehrend, daſs der Kohlenwasserstoff, welcher in dem künstlichen Kampfer an die Chlorwasserstoffsäure gebunden ist, durch Basen ohne Zersetzung abgeschieden und daſs derselbe mit Chlorwasserstoffsäure wieder zu künstlichem Kampfer verbunden werden kann. Diese Art von Analysen und Synthesen ist noch ziemlich selten in der organischen Natur, und dies verdient hervorgehoben zu werden.

Die Möglichkeit, das Camphogene in groſsen Mengen

Google

erhalten zu können, iſt das Reſultat des aufmerkſamen Studiums der verſchiedenen im Handel vorkommenden Sorten Terpentinöl. Das Terpentinöl gab unter den Händen der verſchiedenen es unterſuchenden Chemiker ſo abweichende Reſultate, daſs ich ihre Abweichungen nicht von Beobachtungsfehlern ableiten zu dürfen glaube. Es ſcheint mir vielmehr, daſs die im Handel vorkommenden Sorten von Terpentinöl unter ſich je nach ihrer Abſtammung von den verſchiedenen Species ſie liefernder harziger Holzarten abweichen.

So fanden v. Sauſsure und Houton-Labillardière keinen Sauerſtoff im Terpentinöl; Ure und Oppermann gegentheils erhielten an 4 — 5 pc. Andrerſeits erhielten die Chemiker, welche das Terpentinöl in künſtlichen Kampfer zu verwandeln ſuchten, nicht minder variirende Reſultate. Einige nahmen an, daſs es den vierten Theil ſeines Gewichtes Kampfer liefert, andere den dritten Theil, noch andre die Hälfte und endlich fand Hr. Thenard, welcher den Verſuch mit vorzüglicher Sorgfalt ausführte, daſs 100 Thl. Oel 110 Thl. künſtlichen Kampfer geben, welches Reſultat ſich ſehr demjenigen nähert, welches die aus meinen eigenen Unterſuchungen abgeleitete Theorie angiebt.

In der That fand ich keinen Sauerſtoff im Terpentinöl; ſeine Zuſammenſetzung iſt dieſelbe wie die des Camphogèn's und das ſpec. Gewicht ſeines Dampfes ſtimmt mit ſeiner Analyſe, woraus hervorgeht, daſs 100 Thl. eines ſolchen Oeles ungefähr 120 Thl. künſtlichen Kampfers geben müſsten.

Das von mir analyſirte Terpentinöl war dreimal behutſam deſtillirt und hernach mehrere Tage lang mit geſchmolzenem Chlorcalcium behandelt worden. Es war farblos und verdunſtete ohne Rückſtand. Mit Kalium mehrere Tage in Berührung gelaſſen, lieferte es kein Gas und es bildeten ſich

blos einige braune Flocken; allein das Kalium war fast gänzlich unverändert geblieben.

0,398 Terpentinöl gaben 1,272 Kohlensäure und 0,415 Wasser. Dies giebt

88,4	Kohlenstoff
11,6	Wasserstoff
100,0	

welches Resultat mit der Zusammensetzung des Camphogen's zusammenfällt. In der That enthält dieses

5 Vol.	Kohlenstoff	382,6	88,5
8 »	Wasserstoff	50,0	11,5
		432,6	100,0

Das spec. Gewicht des Terpentinöl-Dampfes, mehrmals genommen, fand sich immer gleich 4,765 oder 4,764, was sehr gut mit der Analyse übereinstimmt, denn wirklich sind

5 Vol.	Kohlenstoff	= 4,213
8 »	Wasserstoff	= 0,550
		4,763

Es giebt also unter den Terpentinöl-Sorten eine, wahrscheinlich aus Savoyen, oder irgend einem Theil der Schweiz kommende, welche die Zusammensetzung des Camphogen's verwirklicht. Die in Deutschland und in England analysirten Oele hatten ohne Zweifel einen andern Ursprung.

Da nun die Existenz einer Verbindung von 5 Volum. Kohlenstoff und 8 Vol. Wasserstoff, zu einem einzigen Vol. verdichtet, dargethan ist, so sieht man, daſs der gewöhnliche Kampfer als ein Oxyd dieses Körpers betrachtet werden kann.

Ein Vol. Camphogen und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff würden den gewöhnlichen Kampfer erzeugen. Dennoch wird dieses Resultat erst dann auſser Zweifel gesetzt seyn, wenn man dahin gelangt seyn wird, das Terpentinöl wirklich in gewöhnlichen

Kampfer zu verwandeln; allein diese Analysen und Annäherungen führen uns auf den Weg zu den Untersuchungen, die man zur Erreichung dieses Zieles einschlagen muſs.

Jetzt komme ich zur Untersuchung zweier Körper, welche die gröſste Aehnlichkeit mit dem Kampfer haben und werde zeigen, daſs ihre Zusammensetzung sich der seinigen im höchsten Grade nähert.

Seit langer Zeit wendet man in der Heilkunde und in der Conditorei das ätherische Pfeffermünzöl an. Das in Europa bereitete behält seinen flüssigen Zustand selbst bei sehr niedrigen Temperaturen. Die Ankunft der Cholera und der dadurch herbeigeführte groſse Verbrauch an Pfeffermünzöl verursachten eine beträchtliche Einführung in America dargestellten Pfeffermünzöles. Dieses besitzt die Eigenschaft, in einer 0° benachbarten Temperatur fest zu werden, und liefert so prismatische, leicht von der darüber stehenden Flüssigkeit zu trennende Krystalle. Zwischen Flieſspapier gepreſst besitzen sie folgende Eigenschaften: Sie sind farblos, bei 25° Cels. schmelzbar, flüchtig ohne Zersetzung, das Product von neuem und gänzlich erstarrend, wenig in Wasser, allein vollkommen in Alkohol, Aether und den Oelen löslich. Auſserdem besitzen sie im höchsten Grade den Geschmack und Geruch des Pfeffermünzöles.

0,400 dieses Productes lieferten 0,472 Wasser und 1,122 Kohlensäure, d. h.:

77,61	Kohlenstoff
13,09	Wasserstoff
9,30	Sauerstoff
100,00	

Diese Resultate stimmen vollkommen mit der Formel 5C 10H ½O überein, welche giebt:

77,3 Kohlenstoff
12,6 Wasserstoff
10,1 Sauerstoff

100,0

Es unterscheidet sich also der Pfeffermünzkampfer, wenn man sich so ausdrücken darf, von dem gewöhnlichen Kampfer nur dadurch, daſs er 2 Volum. Wasserstoff mehr enthält.

Man kennt seit langer Zeit die Eigenschaft des Anisöls, sich durch Gefrieren in 2 deutlich unterschiedene Producte zu trennen. Ich isolirte den festen Theil durch fortgesetzte Einwirkung der Presse.

Bei der Analyse desselben erhielt ich folgende Resultate: 0,400 Materie gaben 0,298 Wasser und 1,176 Kohlensäure; d. h.

81,35 Kohlenstoff
8,26 Wasserstoff
10,39 Sauerstoff

100,00

was genau mit der Formel 5C 6H ½O stimmt, welche

81,40 Kohlenstoff
7,98 Wasserstoff
10,62 Sauerstoff

100,00

giebt und woraus hervorgeht, daſs der Aniskampfer 2 Vol. Wasserstoff weniger, als der gewöhnliche Kampfer enthält,

Dieses sonderbare Zusammenfallen der Formeln läſst mich glauben und ermächtigt mich vielleicht zu sagen, daſs die ätherischen Oele Verbindungen von Wasserstoff und Kohlenstoff sind, die durch Oxydation die Kampfersorten geben. Diese Annahme würde selbst bewiesen seyn, wenn es, wie man jetzt allgemein annimmt, wahr ist, daſs die bei Zutritt der Luft in schlecht verpfropften Fläschchen aufbe-

wahrten ätherischen Oele alle die Eigenschaft erlangen, den eben nntersuchten analoge krystallinische Producte in der Kälte zu geben.

Diese unvollkommne Oxydation der ätherischen Oele darf nicht mit einer andern Oxydation verwechselt werden, welche stattfindet, wenn dieselben in dünnen Lagen mit vieler Lnft in Berührung sind. Sie verwandeln sich alsdann in Harze. Ich werde zeigen, daſs diese Verwandlung von einer einfachen Sauerstoffabsorbtion herrührt nnd daſs die Harze dieselben Radicale haben als die Kampferarten, nur mit dem Unterschied, daſs sie mehr Sauerstoff enthalten, welcher sie zu Sänren macht. Die vortreffliche, seiner Zeit von HHrn. Gay-Lussac und Thenard angestellte Analyse des Kolophoniums konnte dies schon beweisen.

Es folgt ans diesen Thatsachen, daſs das Genns Kampfer aus Oxyden von verschiedenen Kohlenwasserstoff-Verbindnngen besteht, die dnrch sehr einfache Zusammensetzungs-Verhältnisse mit einander verknüpft sind. In der That hat man:

5 C 10 H ½ O festes Pfeffermünzöl,
5 C 8 H ½ O gewöhnlicher Kampfer,
5 C 6 H ½ O festes Anisöl,
5 C 4 H Naphthalin.

Die Verbindung 15 C 8 H ist im reinen Zustand bekannt, und ist das gemeine Terpentinöl. Der dem Naphthalin entsprechende Kampfer wäre noch zn entdecken übrig.

Man betrachtet im allgemeinen die ätherischen Oele als sehr veränderliche Znsammensetzungen. Ohne diese Meinung auf eine zu absolute Art schwächen zu wollen, möchte ich glauben, daſs die bei dieser Art von Körpern beobachteten Veränderungen von einer Sauerstoff-Absorbtion herrühren, welcher eine verschiedene Wirkung anf sie übt, je nachdem er unter Einfluſs von Wasser oder trocken absorbirt wird.

Reine ätherische Oele und solche, die schon eine der beiden Veränderungen erlitten, muſsten den Chemikern abweichende Resultate geben. Ein aufmerksames Studium, indem es die Mittel an die Hand giebt, die durch die Einwirkung des Sauerstoffs gebildeten Körper von dem ursprünglichen Oele zu trennen, wird bald diesen Substanzen die Einfachheit geben, welche man schon bei mehreren Gruppen organischer Körper findet.

Ich führte weiter oben die Analyse des Terpentinöls an. Sie beweist, daſs das von Hrn. Houton-Labillardière, das von Hrn. Th. v. Sauſsure und das von mir untersuchte Oel eine Beständigkeit der Zusammensetzung besitzt, welche eine entschiedene Materie anzeigt.

Unter den einzig aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden ätherischen Oelen kennt man nur erst das Citronenöl, das Terpentinöl und das feste Rosenöl. Das letztere konnte ich mir noch nicht in zu einer Analyse hinreichenden Menge verschaffen; allein ich beschäftigte mich mit den beiden andern.

Von 0,303 rectificirten, vollkommen ungefärbten Citronenöls erhielt ich 0,969 Kohlensäure und 0,312 Wasser, oder:

88,45	Kohlenstoff
11,46	Wasserstoff
99,91	

d. h. eine der des Terpentinöls genau gleiche Zusammensetzung. Diese Analyse weicht übrigens kaum von derjenigen ab, die Hr. Th. v. Sauſsure bekannt gemacht hat. Ich nehme mir vor, mit der gröſsten Sorgfalt die Eigenschaften des Citronenöls zu studiren, denn wenn diese Substanz wirklich mit dem Terpentinöl isomerisch ist, so muſs ein aufmerksames Studium ihrer Eigenschaften zu interessanten Resultaten führen.

Um die Reihe der flüssigen Kohlenwasserstoff-Verbin-

dungen vollzählig zu machen, bleiben mir noch einige Worte über die Naphtha zu sagen übrig.

Ich zeigte in der letzten Abhandlung, welche ich der Akademie vorzulesen die Ehre hatte, daſs man einige interessante Schlüsse für die Geologie aus der Geschichte der 3 Kohlenwasserstoff-Verbindungen des *Naphtalins*, des *Paranaphtalins* und des *Idrialins* ziehen könnte. Ich werde zu beweisen suchen, daſs die Naphtha, eine der verbreitetsten und wichtigsten Substanzen dieser Art zu Beobachtungen derselben Art Anlaſs geben kann.

Unter den bituminösen Producten des Mineralreichs müssen die Naphtha und das Petroleum, Varietäten derselben Art, in einen besondern Rang gesetzt werden. In der That zeigen sich diese Substanzen an sehr von einander entfernten Orten immer als dieselben; sie erzeugen sich, oder dringen an gewissen Stellen seit undenklichen Zeiten hervor, und ihre Bildung scheint mit der des Steinsalzes in Beziehung zu stehen, denn stets begleiten sie dasselbe.

Bis jetzt hat die Erzeugung der Naphtha nur zu eiteln Hypothesen Anlaſs gegeben; ich glaube beweisen zu können, daſs man sie künstlich unter sehr einfachen Umständen hervorbringt und glaube, daſs man sie bei vielen ähnlichen Gelegenheiten wiederfinden wird.

Wenn man das gewöhnliche Oel durch Hitze zersetzt, um das Gas zur Beleuchtung zu gewinnen, so verwandelt es sich zum Theil in permanentes Gas und zum Theil in verschiedene flüchtige Verbindungen, welche das Gas dampfförmig begleiten. Comprimirt man diese Gasarten, wie man es vor einigen Jahren zur Gewinnung des tragbaren Gases that, so verdichten sich die permanenten Gasarten ohne Veränderung ihres Zustandes, allein die damit vermischten Dämpfe werden flüssig. Die so erhaltene Flüssigkeit ward aufmerksam von Hrn. Faraday untersucht, welcher daraus

eine mit dem gewöhnlichen ölbildenden Gase isomerische Verbindung, dann eine besondere Verbindung, welche Doppel-Kohlenwasserstoff zu seyn scheint, und endlich eine dritte, die häufigste, abschied, die mir mit der Naphtha identisch zu seyn scheint.

Der Faraday'sche feste Kohlenwasserstoff siedet bei 85,5° und dessen Dampf wiegt 2,96, ebenso siedet die Naphtha bei 85,5° und wiegt 2,83. Sie zeigen beide gleiche Reaktionen. Es finden sich daher alle Gründe sie zu vereinigen und keiner um sie zu trennen.

Diese Identität bewog mich, einige Versuche mit der Naphtha anzustellen, um deren Natur mit Bestimmtheit aufzuklären. Nach Hrn. Faraday enthält die künstliche Naphtha 3 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff. Diese einfache Zusammensetzung kam mir wahrscheinlicher vor als die, welche Hr. Th. v. Saussure der natürlichen Naphtha zuschreibt, in welcher dieser berühmte Chemiker 3 At. Kohlenstoff und 5 At. Wasserstoff fand.

Jedoch bemerkt Hr. Faraday, daſs seine Naphtha nicht gänzlich von Einfach-Kohlenwasserstoff gereinigt werden konnte, wodurch in seiner Analyse der Kohlenstoff vermehrt und der Wasserstoff vermindert werden muſste.

Ich wiederholte demnach die Analyse der natürlichen Naphtha. Die von mir angewendete war seit langer Zeit mit Kalium in Berührung, vollkommen klar und farblos.

I. 0,349 Naphtha gaben 1,090 Kohlensäure und 0,400 Wasser.

II. 0,442 Naphtha gaben 1,403 Kohlensäure und 0,490 Wasser.

Die Naphtha enthielt also:

Kohlenstoff	86,4	87,83
Wasserstoff	12,7	12,30
	99,1	100,13

Diese Resultate stimmen mit denen des Hr. v. Saussure überein und die Naphtha muſs also betrachtet werden als aus

3 At.	Kohlenstoff	229,56	88,2
5 —	Wasserstoff	31,25	11,8
		260,81	100,0

bestehend, oder aus

3 Vol.	Kohlenstoff	2,526
5 —	Wasserstoff	0,344
1 —	Naphthadampf	2,870

Das spec. Gewicht des Naphthadampfes wäre demnach = 2,870, was sich wenig von der durch den Versuch gefundenen entfernt.

Diese Thatsachen sind hinreichend, um das Daseyn zweier besonderen Klassen von ätherischen Oelen, von denen die einen Kohlenstoff und Wasserstoff, die andern auſserdem noch Sauerstoff enthalten, festzustellen oder vielmehr zu bestätigen. Auch gestatten die angeführten Analysen anzunehmen, daſs diese Zusammensetzungen, durch angemessene Verfahrungsarten auf einen festen Zustand zurückgeführt, sämmtlich das Daseyn bestimmter, beachtungswerther Zusammensetzungen verwirklichen werden.

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung einiger organischer Substanzen

von

Blanchet und Sell.

Das Gesetzmäſsige in den Verbindungsverhältnissen organischer Körper ist in der neueren Zeit der ausschlieſsliche Gegenstand der Arbeiten der Chemiker geworden. Die Entdeckung ternärer Verbindungen, welche ohne Veränderung in ihrer Natur sich mit Sauerstoff, Wasserstoff, den Salzbildern etc. zu vereinigen vermögen, hat die Existenz von organischen Radikalen auſser allen Zweifel gestellt; hervorgegangen aus dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft gibt diese Entdeckung den ersten Anhaltpunkt zur Vermuthung einer Reihe analoger Verbindungen und somit zur streng wissenschaftlichen Entwickelung der organischen Chemie ab. Die Grundlage eines wahren Systems der Chemie beruht auf einer genauen Kenntniſs der Zusammensetzung organischer Verbindungen, im Verhältniſs zu der groſsen Anzahl organischer Körper, die als eigenthümlich charakterisirt sind, ist aber nur von einer kleinen Anzahl die Zusammensetzung nicht mehr zweifelhaft, die bei weitem gröſsere Anzahl ist noch nicht untersucht, und bei denen, welche der Analyse unterworfen sind, widersprechen sich die Angaben so, daſs man sie nur mit Scheu oder Miſstrauen in den Kreis der Calculs hineinzuziehen wagt. Die organische Analyse hat sich seit der Zeit, wo sie von Gay-Lussac und Thenard geschaffen worden ist, ausnehmend vereinfacht, wenn auch der Grundsatz, worauf sie sich stützt, der nehmliche geblieben ist, so haben sich doch die Methode und die

Apparate verändert; sie hat in der neueren Zeit eine solche Form angenommen, daſs mit Sorgfalt und einiger Uebung sie in jeder Hand immer die nehmlichen Resultate giebt. Früher lieferten verschiedene Methoden verschiedene Resultate, aber jetzt gesichert vor Fehlern, über welche der Experimentator nicht immer Herr war, scheint sich die Schwierigkeit, die wahre Zusammensetzung der organischen Körper auszumitteln, nur auf die Hindernisse zu beschränken, welche man immer antrifft, wenn man einen Körper frei von andern darzustellen sucht. Die Fehler, welche hierbei die Analyse unrichtig machen können, lassen sich aber mit einiger Aufmerksamkeit voraussehen, denn sie sind in enge Grenzen eingeschlossen. Diese Betrachtungen veranlassen uns, die Resultate einer Arbeit über die Zusammensetzung einiger ätherischen Oele, Harze und sogenannter Campherarten bekannt zu machen; sie führte uns zu Schlüssen, welche wir der Aufmerksamkeit der Chemiker nicht unwerth glauben. Es ermuthigt uns hierbei sowohl das Bewuſstseyn gewissenhaft gearbeitet zu haben, als vorzüglich die freundliche Aufmunterung unsers verehrten Lehrers, des Herrn Professor Liebig, dessen Rath und Leitung die nachfolgende Arbeit zum groſsen Theil dasjenige verdankt, was ihr etwa selbständigen wissenschaftlichen Werth zu geben vermag. —

Die meisten der untersuchten Substanzen haben wir selbst dargestellt und alle Analysen sind abwechselnd von einem jeden besonders angestellt und so oft wiederholt worden, bis die Resultate keine solche Abweichungen mehr zeigten, die auf die Atomverhältnisse Einfluſs haben konnten.

Terpenthinöl.

Schon seit längerer Zeit haben viele Chemiker dieses Oel zum Gegenstand ihrer Untersuchung gemacht. Wir heben unter denen, die seine Zusammensetzung zu erforschen suchten, nur Folgende besonders hervor: Houton Labillardière erkannte es zuerst als eine Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff. Saussure erhielt durch seine Analysen beinahe dasselbe Resultat, nahm aber, durch einen geringen Verlust von wenigen Zehentheilen irre geleitet, diesen als Stickstoffgehalt an. R. Herrmann fand das Terpenthinöl zusammengesetzt aus Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Atomverhältniſs wie 2 Kohlenstoff zu 3 Wasserstoff. Oppermann machte später seine Untersuchung über dieses Oel bekannt; er analysirte käufliches Terpenthinöl, welches er durch mehrmalige Destillation mit geschmolzenem Chlorcalcium von Wasser zu befreien suchte. Nach den darüber angestellten Analysen betrachtete er es als eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die beträchtliche Menge Sauerstoff (4 Procent), welche Oppermann als Bestandtheil des Oels annimmt, muſste die früher angenommene Ansicht über seine Zusammensetzung ändern und so das, was als festgestellt anerkannt war, wieder in Zweifel ziehen. Die aus seinen Analysen berechnete Atomzahl ist:

$$C^{20} H^{31} O$$

Dumas, gestützt auf die Arbeit von Oppermann, betrachtete es als eine dem Aether analoge Verbindung, nämlich bestehend aus einem Atom eines Radikals, was er Camphogen nennt, weil er es als die Basis des gewöhnlichen Camphers betrachtet, mit einem halben Atom Wasser. Seine eigenen Versuche über die Zusammensetzung des Terpenthinöls änderten später diese Voraussetzung, nach welcher das Terpentbinöl den gewöhnlichen Aetherarten entsprechen

würde, und er nimmt nun als Bestandtheile nur Kohlenstoff und Wasserstoff, im Verhältniſs der Atome wie 15 : 8 an. Um sich aber den Sauerstoffgehalt, den mehrere Analytiker, wie Ure und Oppermann gefunden haben, erklären zu können, schlieſst Dumas, daſs die verschiedenen Terpenthinölsorten, die im Handel vorkommen, je nach den Pinus-Arten, von denen sie gewonnen werden, in ihrer Zusammensetzung abweichen. So ist nach seiner Ansicht das aus Savoien und einigen Gegenden der Schweiz erhaltene, genau wie das hypothetische Camphogen zusammengesetzt; das was man in England und Deutschland analysirt hat, würde nach ihm aus einem Atom Camphogen und einem halben Atom Wasser bestehen. Vergl. S. 261. Wir haben uns verschiedene Terpenthinölsorten zu verschaffen gesucht und sie der Analyse unterworfen; die Resultate dieser werden entscheiden, in wie weit die so eben angeführte Meinung begründet ist.

a) Terpenthinöl aus den Vogesen.

Herr Dr. Mougeot aus Bruyères, bekannt durch seine Sammlung von Cryptogamen der Vogesen, hatte die Gefälligkeit, uns Terpenthin aus dieser Gegend mit der Angabe seiner Bereitungsart zu übersenden. Es folgt hier die schriftliche Mittheilung.

Die Rinde der *Abies pectinata* Decand. (*Pinus Picea* S.) bläst sich im Sommer auf, bildet erhabene Stellen, die angefüllt mit Terpenthin mit dem spitzen offenen Ende eines Horns durchstochen werden. Das an der weiten Oeffnung verschlossene Horn ist sehr bald mit Harz angefüllt, und wird durch Ausflieſsen dieses gesammelt. Die Bewohner des Landes nennen es durchsichtiges Harz (Poix claire) im Gegensatz zu dem Hartharz, welches sie aus *Abies excelsa* Dec. (*Pinus Abies* L.) erhalten. Beide werden im Sommer gesammelt. — Der auf diese Weise gewonnene Terpenthin ist

weiſs, durchsichtig, sehr flüssig, von einem angenehmen, aromatischen Geruch. Er wurde von Caillot analysirt und zusammengesetzt gefunden aus

Flüchtigem Oele	33,5
Verschiedenen Harzen	63,44
Extractivstoff und Bernsteinsäure	0,85
Verlust	2,21

Durch Destillation mit Wasser erhielten wir von dem Terpenthin beinahe dieselbe Quantität Oel, die Caillot erhalten hatte. Das Wasser, welches mit Colophonium in dem Destillirapparate zurückblieb, zeigte keine Reaction auf Pflanzenfarben und gab keinen Niederschlag mit Bleiessig und Eisensalzen. Mit einigen Tropfen kaustischem Ammoniak eingedampft, gab die concentrirtere Flüssigkeit einen geringen weiſsen Niederschlag mit angeführten Salzen. Calliot, Unverdorben, Sangiorgia halten diesen sauren Rückstand für Bernsteinsäure; Moretti für Essigsäure; Marabelli glaubt, es sey eine Harzsäure. Nach dem Niederschlag den wir erhielten, scheint uns letztere Meinung die richtigere zu seyn. —

Das von dem beschriebenen Terpenthin erhaltene Oel wurde mit einer neuen Quantität Wasser rectificirt und einige Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gelassen. Es war vollkommen ungefärbt, von einem sehr angenehmen dem Citronenöl ähnlichen Geruch und etwas löslicher in Alcohol als das Terpenthinöl des Handels; mit absolutem Alcohol läſst es sich in allen Verhältnissen mischen. Sein specifisches Gewicht bei 15° C. ist 0,880, sein Siedepunkt 155° Cels.

Analyse 1. 0,348 Oel mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 1,116 Kohlensäure und 0,363 Wasser.

Analyse 2. 0,666 Oel gaben 2,130 Kohlensäure und

0,698 Wasser. Die nach dem Resultat der Analyse berechnete Zusammensetzung würde seyn:

Analyse 1.	Analyse 2.
88,67 Kohlenstoff	88,42 Kohlenstoff
11,40 Wasserstoff	11,64 Wasserstoff
100,07	100,06

b) Templinöl.

Dieses Oel wird in der Schweiz erhalten durch Destillation der Zapfen von *Pinus Mugho?* mit Wasser. So wie es im Handel vorkommt, ist es wenig gefärbt, wohlriechend, dem Geruch der Orangeblüthe nicht unähnlich. Mit Wasser rectificirt erhielten wir es vollkommen ungefärbt und etwas weniger riechend. Um es zu entwässern wurde es mit Chlorcalcium in Berührung gesetzt. Seine Löslichkeit in gewöhnlichem Alcohol ist dieselbe wie die des vorhergehenden Oels, in absolutem löst es sich in allen Verhältnissen. Sein Siedepunkt liegt bei 165° Cels.

Analyse 1. 0,478 Oel gaben 1,520 Kohlensäure und 0,500 Wasser.

Analyse 2. 0,6245 lieferten bei der Verbrennung 1,991 Kohlensäure und 0,656 Wasser.

Den Analysen entspricht folgende Zusammensetzung:

Analyse 1.	Analyse 2.
87,95 Kohlenstoff	88,19 Kohlenstoff
11,62 Wasserstoff	11,67 Wasserstoff
99,57	99,86

c) Käufliches Terpenthinöl.

Das gewöhnliche Terpenthinöl, wie es im Handel vorkommt, ist häufig gelblich gefärbt, von einem unangenehmen empyreumatischen Geruch. Es enthält ein Harz, das durch Oxydation des Oels entstanden, in demselben gelöst ist, und ein Stearopten, welches sich nach Marqueron durch Erkäl-

ten bis zu — 27° Cels. ausscheiden läſst und schon bei — 7° schmilzt. Vollkommen lassen sich beide Stoffe durch Destillation mit Wasser von dem Oele trennen. Es ist in 12 Thln. Alcohol von 33° bei + 10° Cels. und in allen Verhältnissen in absolutem Alcohol löslich. Das nicht rectificirte Oel siedet nach unserer Beobachtung bei

	150° Cels.
nach Despretz	156,8
frisch rectificirt nach Ure bei	152
altes Oel	158

Sein specif. Gewicht ist nach	Saussure	0,86	bei	22° Cels.
—	Despretz	0,87	—	10°
—	Brisson	0,86	—	31°
Rectificirtes Oel —	Guihourt	0,87	—	8°

Wir glauben durch später anzuführende Versuche beweisen zu können, daſs das Terpenthinöl aus zwei isomerischen Oelen in verschiedenem Verhältnisse zusammengesetzt ist, eine Meinung, die schon früher Thenard ausgesprochen hat.

Um das Oel zur Analyse vollkommen rein zu erhalten, wurde es mehrmals über Aetzkalk destillirt und längere Zeit mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung gelassen. Es war nach diesem Verfahren vollkommen farblos und hatte zum Theil seinen unangenehmen Geruch verloren.

Analyse 1. 0,394 Oel gaben 1,247 Kohlensäure und 0,402 Wasser.

Analyse 2. 0,477 Oel gaben 1,519 Kohlensäure und 0,497 Wasser.

Aus beiden Analysen die Zusammensetzung des Oels berechnet erhält man für:

Analyse 1.	Analyse 2.
87,56 Kohlenstoff	88,05 Kohlenstoff
11,33 Wasserstoff	11,57 Wasserstoff
98,89	99,62

Digitized by Google

Die nach den Analysen berechnete Atomformel würde seyn: die aus den Atomen berechnete Analyse:

10 Atome Kohlenstoff	= 7,64370	88,46	Kohlenstoff
16 Atome Wasserstoff	= 0,09824	11,54	Wasserstoff *)
		100,00	

Verhalten dieser verschiedenen Oele zu Jod, Chlor, Salpetersäure Kalium und Alkalien.

Auf die drei beschriebenen Oele äuſsert Jod eine vollkommen gleiche Einwirkung. Sie lösen eine gewisse Quantität auf, wenn man es nach und nach dem Oele hinzufügt; sie verpuffen, wenn viel Jod damit in Berührung kommt. Die Wärme begünstigt das Verpuffen. Weder metallisches Silber noch Stärkmehl zeigt die Gegenwart von Jod in dem Oele an.

Läſst man durch Terpenthinöl trocknes Chlorgas streichen, so entweichen sogleich weiſse Dämpfe von salzsaurem Gas. Das Oel wird nach längerer Zeit dickflüssig und muſs, um Chlorgas noch ferner durchleiten zu können, erwärmt werden. Bei vielleicht zu starkem Erwärmen hatte sich Kohle ausgeschieden; das Oel erstarrte beim Erkalten zu einer dickflüssigen harzähnlichen Masse. Könnte man durch lange fortgesetztes Hindurchleiten von Chlor und vorsichtiges

*) Vergleichungsweise folgen hier die bis jetzt über das Terpenthinöl angestellten Analysen.

	Houton Labill.	Saussure.	Hermann.
Kohlenstoff	87,6	87,788	88,88
Wasserstoff	12,3	11,646	11,12
Stickstoff		0,566	
	99,9	100,000	100,00

	Oppermann.	Dumas.
Kohlenstoff	84,5932	88,4
Wasserstoff	11,7349	11,6
Sauerstoff	3,6728	
	100,0000	100,0

Erwärmen des Oels allen Wasserstoff in Salzsäure umwandeln, so würde ohne Zweifel ein Chlor-Kohlenstoff das Produkt der Zersetzung seyn. Bringt man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche einige Tropfen Oel und setzt diese Vorrichtung der Einwirkung des Sonnenlichts aus, so erhält man ein neues Produkt ohne die geringste Detonation. Die Flasche ist mit weiſsen Dämpfen von Salzsäure angefüllt, das Oel terpenthinartig, gelb gefärbt, was von ausgeschiedenem Harz herrühren mag. Mit concentrirter Salpetersäure behandelt, werden bekanntlich alle Terpenthinölsorten mit der gröſsten Heftigkeit zersetzt, daſs sie sich durch die erzeugte Wärme von selbst entzünden. Verdünnte Säure zersetzt das Oel in der Weise, daſs sich eine harzartige Masse auf der Oberfläche und eine weiſse saure flockige Substanz auf dem Boden ausscheidet. Durch ferneres Hinzufügen von verdünnter Säure wird das Harz in Säure umgewandelt. — Kalium äuſserte auf die von Wasser befreiten Oele nicht die geringste Einwirkung; die oxydirte Oberfläche des Kaliums wurde in dem Oel als braune Flocken abgelöst und es erschien metallisch glänzend.

Aetzkalk mit Terpenthinöl in Berührung, benimmt letzterem seine gelbliche Farbe und zum Theil seinen unangenehmen Geruch. Mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Berührung färbt sich das Terpenthinöl gelb und zuletzt dunkelbraun, nach einem Monat zeigte sich keine weitere Zersetzung. Hinzugefügtes Wasser brachte in dem Gemische keine Aenderung hervor.

Terpenthincampher.

Wir verdanken diesen Campher der Güte des Herrn Professor **Geiger**.

Buchner, Boisonot, Persot und **Cluzel** haben zuerst bemerkt, daſs Terpenthinöl längere Zeit in einem

Destillirapparate einer Temperatur von + 50° Cels. ausgesetzt, Campher ausscheidet. Derselbe legt sich entweder an dem oberen Theile der Gefäſse als Sublimat an oder scheidet sich bei Destillation des so lange erwärmten Oels aus dem Destillate krystallinisch aus. Dieser Campher ist nicht mit dem zu verwechseln, welchen man durch Erkälten des Oels bis zu — 27° erhält; dieser besitzt ganz andere Eigenschaften als der durch längeres Erwärmen und Destillation erhaltene; er schmilzt schon bei — 7° Cels. Nach Boissonot, Persot und Geiger erhält man diesen Campher nur aus altem mit Wasser rectificirten, niemals aus frischem Oele.

Dieser sogenannte Terpenthincampher krystallisirt in geraden rechtwinklichen oder rhomboidischen, büschelförmig vereinigten Säulen. Es schmilzt bei 150° und verdampft zwischen 150° und 155°, ohne sich zu zersetzen; er ist so leicht sublimirbar wie Benzoesäure. Auf glühenden Kohlen, in der Lichtflamme, verdampft er ohne sich zu entzünden. In 200 kaltem und 22 Theilen kochendem Wasser, in Weingeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist er löslich. Er scheidet sich aus einer Auflösung in erwärmtem Mohnöl beim Erkalten krystallinisch aus. In erwärmtem Terpenthinöl ist er löslich ohne sich beim Erkalten auszuscheiden. Aus der weingeistigen Lösung ist er durch Wasser fällbar. — Die kleine Quantität, in der wir diesen Campher besaſsen, erlaubte uns nicht, ihn durch weitere Operationen zu reinigen, weshalb der zur Analyse angewendete nicht vollkommen von anhängendem Oele befreit werden konnte.

0,117 Substanz gaben 0,300 Kohlensäure und 0,118 Wasser. Die Zusammensetzung nach diesem Resultate berechnet, gibt:

70,91 Kohlenstoff
12,05 Wasserstoff
17,04 Sauerstoff

100,00

Der Analyse würde folgende Atomformel entsprechen:

Atome:		Die aus den Atomen berechnete Zusammensetzung ist:
10 Kohlenstoff	= 7,6437	70,19 Kohlenstoff
20 Wasserstoff	= 1,2460	11,44 Wasserstoff
2 Sauerstoff	= 2,0000	18,36 Sauerstoff
		99,99

Betrachtet man diesen Campher in seiner chemischen Zusammensetzung, so wird man sogleich ersehen können, daſs derselbe aus einem Atom Terpenthinöl und einem Atom Wasser zusammengesetzt ist.

$$C^{10} H^{16} + H^{4} O^{2} = C^{10} H^{20} O^{2}$$

Wollte man nach dem Resultate der Analyse eine weitere Folgerung ziehen, so würde man darauf geführt werden müssen, daſs die Bildung dieses Camphers nur durch Aufnahme von Wasser bedingt wird.

Colophonium.

Um für unsere Untersuchung ein vollkommen reines Produkt zu erhalten, haben wir aus dem Terpenthin der Vogesen das Colophonium selbst ausgeschieden, und damit Versuche angestellt. Der Rückstand, den wir bei der Destillation des selbstbereiteten Terpenthinöls erhielten, wurde längere Zeit mit öfters erneuertem Wasser gekocht, um alles flüchtige Oel davon zu befreien; nachdem aller Geruch verschwunden war, wurde das Colophonium in einen Silbertiegel ausgegossen und ohne Wasser noch einige Zeit gekocht. Es war gelblich gefärbt, sehr durchsichtig und zerreiblich, sehr löslich in Alcohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Aus seiner Lösung in Aether erhielt man es nach Verdam-

pfen des Aethers vollkommen weiſs. In absolutem Alcohol ist es vollkommen löslich, sowie in Salpetersäure (unter Entwicklung von salpetriger Säure) und den verschiedenen Steinölen, die man weiter unten beschrieben findet.

Analyse 1. 0,398 Substanz lieferten 1,512 Kohlensäure und 0,363 Wasser.

Analyse 2. 0,512 Substanz geben 1,468 Kohlensäure und 0,468 Wasser.

Nach beiden Analysen würde das Colophonium zusammengesetzt seyn aus:

Analyse 1.	Analyse 2.
80,04 Kohlenstoff	79,27 Kohlenstoff
10,01 Wasserstoff	10,15 Wasserstoff
9,95 Sauerstoff	10,58 Sauerstoff
100,00	100.00

Die aus den Analysen berechnete Atomformel ist:

Atome:		Die aus den Atomen berechnete Analyse:
10 Kohlenstoff	= 7,64370	79,28 Kohlenstoff *)
16 Wasserstoff	= 0,99824	10,34 Wasserstoff
1 Sauerstoff	= 1,00000	10,37 Sauerstoff
		99,99

Wie schon oben bemerkt, war das Colophonium, welches wir der Analyse unterwarfen; etwas gelb gefärbt; diese Farbe rührt wohl von einem kleinen Theil durch die Einwirkung der Luft verändertem Harz her, eine Veränderung, der wir nicht vorzubeugen vermochten. Wir erklären uns den unbedeutenden Verlust von Wasserstoff, den wir bei der Analyse erhalten haben, aus dieser Thatsache.

*)

	Gay-Lussac u. Thenard.	Thomson.	Ure.	Saussure.
Kohlenstoff	75,944	63,24	73,6	77,402
Wasserstoff	10,719	11,64	12,9	9,551
Sauerstoff	13,337	25,12	13,5	13,047

Aus der Analyse und der daraus berechneten Atomformel wird man leicht ersehen können, daſs die Bildung dieses Colophoniums auf einer Sauerstoffabsorption des Oels beruht. Wir finden es bestehend aus einem Atom Oel und einem Atom Sauerstoff, wie es folgende Formel versinnlichen wird:

$$C^{10}H^{16} + O$$

Das Colophonium kann demnach als ein Oxyd des Oels betrachtet werden.

Nach Unverdorben ist das Colophonium aus zwei Harzen zusammengesetzt. Das eine ist im kalten Alcohol von 72°, das andere nur in der doppelten Quantität erwärmten Alcohols löslich; letzteres krystallisirt beim Erkalten heraus. Beide bilden mit Alkalien Salze, die vollkommen gleiche Eigenschaften besitzen; beide sind in Schwefelsäure löslich und werden, wenn sie aus dieser Lösung mit Wasser gefällt sind, vollkommen identisch.

So wie wir das Terpenthinöl als eine Verbindung von zwei isomerischen Oelen betrachten können, die mit Chlorwasserstoffsäure zwei unter sich verschiedene Producte bei gleicher chemischer Zusammensetzung bilden, eben so könnte man in dem Colophonium zwei isomerische Harze annehmen, die mit Alcohol ein gleiches verschiedenes Verhalten zeigen.

Salzsaures Terpenthinöl.

a) Festes.

Diese Verbindung der Chlorwasserstoffsäure mit einem Theile des Terpenthinöls ist von Kind entdeckt; er nannte sie, wegen ihrer Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Campher, künstlichen Campher. Saussure suchte zuerst seine Zusammensetzung zu erforschen, indem er genau das Volumen Chlorwasserstoffsäure bestimmte, welches zur Bildung des Kamphers erforderlich war, ohne dabei zu berücksichti-

gen, daſs sich zwei salzsaure Verbindungen bilden, von denen die eine fest, die andere aber flüssig ist. Thenard und Gay-Lussac suchten besonders auszumitteln, wie viel Campher durch eine bestimmte Quantität Oel erzeugt wird. Houton Labillardière und Oppermann fanden auf dem Wege der Analyse seine Zusammensetzung. Wir haben auf folgende Weise diesen Körper rein zu erhalten gesucht.

Käufliches Terpenthinöl wurde durch Destillation mit Wasser rectificirt, und in Berührung mit Chlorcalcium vollkommen von Wasser befreit. Durch dieses so gereinigte Oel leitete man in einer Glasröhre so lange trockenes Chlorwasserstoffgas, als davon noch etwas absorbirt wurde. Alsbald hatten sich braune Punkte eines schon zersetzten Oels ausgeschieden, die allmählig zunahmen, bis die ganze Flüssigkeit sich in zwei Theile trennte, in einen festen und einen flüssigen. Durch Filtration lieſsen sich beide leicht von einander trennen. Die feste Masse wurde durch häufiges Pressen zwischen Flieſspapier vollkommen weiſs. Diese in kochendem Weingeist von 33° gelöſst, schied sich beim Erkalten krystallinisch aus. Der aus der weingeistigen Lösung krystallisirte Campher wurde nochmals durch Filtration von salzsäurehaltigem Weingeist getrennt und auf dem Filter mit Alcohol gewaschen. Die krystallinischen Blättchen wurden auf dem Wasserbad getrocknet, mit gepulvertem Aetzkalk gemischt und in derselben Temperatur sublimirt. Das Sublimat setzte sich flockenartig an der Wandung der Gefäſse an, ohne eine bestimmte Krystallform erkennen zu lassen, es war vollkommen weiſs, durchscheinend, fast geruchlos, leicht knetbar, ohne Reaction auf Pflanzenfarben. Der Campher lieſs sich schmelzen ohne zu spritzen, sein Schmelzpunkt liegt bei 115° Cels. und sein Siedepunkt bei 165°. Er verflüchtigt sich wie der gewöhnliche Campher bei jeder Temperatur; beim Sieden zersetzt er sich, indem saure Dämpfe

Google

entweichen. In beinahe drei Theilen Alcohol und in Aether ist er löslich; aus letzterem krystallisirt er, indem der Aether verdampft. In Wasser ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst den künstlichen Campher in der Wärme, indem salpetrige Säure entweicht. Schwefelsäure äuſsert in der Kälte keine Einwirkung; in der Wärme zersetzt sie den Campher unter Entwicklung von schwefliger Säure und Absetzen von Kohle. In Weingeist gelöst wird er weder durch salpetersaures Silberoxyd noch durch salpetersaures Queeksilberoxydul zersetzt. Durch Sublimation des künstlichen Camphers in trockenem Ammoniakgas wird der Campher nicht zersetzt; treibt man seine Dämpfe mit Ammoniakgas durch eine beinahe glühende Röhre, so zersetzt er sich, indem ein Oel und Kohle abgeschieden wird. Die Verbrennung des künstlichen Camphers mit Kupferoxyd erforderte viele Vorsicht.

Analyse 1. 0,510 Substanz gaben 1,296 Kohlensäure und 0,460 Wasser.

Analyse 2. 0,440 Substanz lieferten 1,122 Kohlensäure und 0,396 Wasser.

Nach beiden Analysen den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, erhält man für:

Analyse 1.		Analyse 2.	
70,20	Kohlenstoff	70,50	Kohlenstoff
10,01	Wasserstoff	10,00	Wasserstoff
19,48	Chlor	19,24	Chlor
99,69		99,74	

Um den Chlorgehalt des Camphers zu bestimmen, wurde eine gewisse Menge mit Aetzkalk in gröblichen Stücken in einer Glasröhre bis zum Rothglühen erhitzt; es wurde Kohle ausgeschieden und Chlorcalcium gebildet. Letzteres wurde vorsichtig in einem Glas mit Wasser gesam-

melt, in reiner Salpetersäure gelöst, durch Filtration von der Kohle getrennt und die Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber gefällt. Nachdem sich das gebildete Chlorsilber vollkommen klar abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit mit einem Heber abgenommen, das Chlorsilber in ein Porzellanschälchen gebracht und hier noch so lange ausgewaschen, als Salzsäure in dem Waschwasser eine Trübung hervorbrachte. Das vollkommen reine Chlorsilber wurde von Wasser durch Abdampfen im Wasserbade befreit und alsdann auf Kohlenfeuer fast bis zum Schmelzen erhitzt. Durch Wägung wurde die Menge bestimmt, nachdem man das Chlorsilber unter einer Glasglocke mit concentrirter Schwefelsäure hatte erkalten lassen. Bei den ersten Analysen bemerkten wir bei der Berechnung jedesmal ein Procent Verlust an Chlor; wir vermutheten, daſs die Ursache hiervon vielleicht der gröbliche Aetzkalk, der nicht alles Chlor bei der Rothglühhitze aufnähme, seyn könnte und wendeten später frisch ausgeglühtes Kalkhydrat zu Bestimmung des Chlors an, wobei wir keinen Verlust mehr erhielten.

Analyse:						Hieraus das Chlor auf 100 Theile berechnet:
1.	0,725	Substanz	gaben	0,537	Chlorsilber.	18,27 Chlor.
2.	0,960	—	—	0,733	—	18,83 —
3.	1,275	—	—	0,975	—	18,86 —
4.	0,854	—	—	0,665	—	19,24 —
5.	0,647	—	—	0,509	—	19,48 —

Bei den beiden letzten Analysen wurde frischgeglühtes Kalkhydrat zur Zersetzung des Camphers angewendet.

Den Analysen würde folgende Atomformel entsprechen.

Atome:		Die aus Atomen berechnete Analyse:
10 Kohlenstoff	= 7,64370	70,015 Kohlenstoff
17 Wasserstoff	= 1,06076	9,717 Wasserstoff
1 Chlor	= 2,21325	20,272 Chlor.

Houton Labillardière:			Oppermann:
Kohlenstoff	76,39	—	72,8072
Wasserstoff	9,63	—	8,9802
Salzsäure	14,08	Chlor	18,2126

Aus den Analysen und den darans berechneten Atomen wird man sogleich sehen, daſs der künstliche Campher aus einem Atom Terpentinöl und einem Atom Salzsäure besteht, eine Ansicht, die schon früher Dumas angeführt hat.

$$C^{10} H^{16} + Cl\,H$$

Oppermann hat folgende Atome angenommen:

$$C^{24} H^{16} + 2\ Cl\,H$$

b) Flüssiges.

Wie schon oben bemerkt, scheidet Terpenthinöl bei seiner Sättigung mit trockenem salzsaurem Gas eine feste Masse ab. Der flüssige Theil ist gleichfalls mit Säure gesättigt und geht keine weitere Verbindung, selbst bei fortgesetztem Hindurchleiten von Gas mehr ein, wird nur etwas dunkler gefärbt, ohne Campher auszuscheiden. Die Quantität, welche man nach der Trennung des Camphers als salzsaures flüssiges Terpenthinöl erhält, ist verschieden nach dem Oele, welches man der Zersetzung unterworfen hat. Thenard hat viel weniger dieses Produkts erhalten als Cluzel und Gehlen. Trommsdorff erhielt drei Viertheile. Dumas betrachtet das Terpenthinöl als vollkommen identisch mit Camphogen. Warum läſst sich nicht alles Oel durch salzsaures Gas in Campher umwandeln? —

Das salzsaure flüssige Terpenthinöl ist braun gefärbt, stöſst weiſse Dämpfe von Salzsäure aus, ist schwerer als Wasser und etwas weniger flüssig als das gewöhnliche Oel. Wir konnten es auf keine Weise vollkommen rein erhalten. In einer kleinen Retorte destillirt erhielten wir es weiſs, durchsichtig, ohne weiſse Dämpfe auszustoſsen. Einige Stunden mit Wasser in Berührung, zeigte letzteres keine saure

Reaction. Alcohol zersetzte die salzsaure Verbindung in ein saures und ein öliges Produkt; er reagirt sauer und mit Wasser kann das letztere daraus niedergeschlagen werden. Wärme begünstigt diese Zersetzung sehr.

Leitet man Ammoniakgas durch das flüssige salzsaure Terpenthinöl, so wird es ebensowenig verändert als der künstliche Campher. Das Ammoniak geht keine Verbindung damit ein und nach dieser Behandlung hat das Oel von seinem Gehalte an Salzsäure nichts verloren.

Leitete man Chlorgas durch das saure Oel, so wurden salzsaure Dämpfe ausgetrieben, es wurde wie das gewöhnliche Oel dickflüssig, ohne mit Wasser in Berührung nach 3 Monaten Krystalle abzusetzen. — Zündete man ein in das saure Oel getauchtes Stück Papier an, so verbrannte dieses mit stark rufsender am Rande grüngefärbter Flamme, nach Benzoesäure riechend.

Flüssiges, salzsäurefreies Oel aus dem Campher a.
(Dadyl.)

Oppermann stellte zuerst dieses Oel durch Zersetzung des künstlichen Camphers mit Aetzkalk dar: es wurde so lange durch eine mit Kalk angefüllte und erhitzte Röhre destillirt, bis es alle Säure und Farbe verloren hatte. Der Entdecker beschreibt es als einen dickflüssigen, aromatischen, schon bei + 10° Cels. festwerdenden Körper.

Wir erhielten dieses Product auf die von Oppermann angegebene Methode. Ueber Aetzkalk rectificirt, erhielten wir ein wenig gefärbtes, sehr aromatisch riechendes, selbst bei 0° vollkommen wie Terpenthinöl flüssiges Product. Mit Kalium zusammengebracht konnte man keine Bläschen von Wasserstoffgas wahrnehmen. Gegen Jod, kaustisches Kali, Schwefelsäure und Salpetersäure verhielt es sich wie Terpenthinöl.

Um es zur Analyse farblos zu erhalten, wurde es mehrmals mit Kalium destillirt; es verlor dadurch keine der soeben angeführten Eigenschaften, ja es zeigte sich selbst nach zwei Monaten noch vollkommen unverändert. Mit trockenem salzsaurem Gas lieferte es sogleich künstlichen Campher. Sein specifisches Gewicht ist bei 15° = 0,87. Sein Siedepunkt liegt bei 145° Cels. Der letzte gefärbte Theil, der bei der Rectification erhalten wurde, siedete bei 154°.

Analyse 1. 0,590 Substanz lieferten 1,895 Kohlensäure und 0,615 Wasser.

Analyse 2. 0,616 Substanz gaben 1,970 Kohlensäure und 0,643 Wasser.

Den Analysen entspricht folgende Zusammensetzung:

Analyse 1.	Analyse 2.
88,80 Kohlenstoff	88,42 Kohlenstoff
11,58 Wasserstoff	11,59 Wasserstoff
100,38	100,01

Die aus den Analysen berechnete Atomformel ist:

Atome:	Die aus den Atomen berechnete Analyse:
10 Kohlenstoff = 7,64370	88,46 Kohlenstoff
16 Wasserstoff = 0,99824	11,54 Wasserstoff
	100,00

Oppermann hat folgende Zusammensetzung gefunden:

88,480 Kohlenstoff
11,850 Wasserstoff
100,330

Flüssiges, salzsäurefreies Oel aus dem flüssigen Theil b.
(Peucyl.)

Die Basis des flüssigen salzsauren Terpenthinöls erhielten wir nach derselben Methode, die wir bei der Darstellung der Basis des künstlichen Camphers anwendeten. Es wurde wie dieses durch Rectification über Aetzkalk und Destillation mit

Kalium gereinigt; es war vollkommen entfärbt, leichtflüſsig wie Terpenthinöl, hatte ein spec. Gewicht von 0,86 und siedete bei 134°. Da das gewöhnliche Terpenthinöl isomerisch mit der Basis des künstlichen Camphers ist, so muſste auch das so eben beschriebene Produkt mit dieser Basis isomerisch seyn. Wir haben deshalb keine Analysen darüber angestellt.

Wenn wir die vorstehenden Resultate der analytischen Versuche über das Terpenthinöl und seine Verbindungen zusammenfassen, so ergiebt sich daraus, daſs alle Terpenthinölsorten im reinen Zustande in ihrer Zusammensetzung identisch sind. Der Irrthum, mit welchem Oppermanns Analyse des käuflichen Oels behaftet ist, liegt lediglich in einem Wassergehalte, der sich dem Oel durch Rectification über Chlorcalcium nicht entziehen läſst, denn sein Siedepunkt ist höher als die Temperatur, bei welcher Chlorcalcium sein Krystallwasser abgiebt Hingegen erlangt man durch bloſse Digestion mit diesem Salze bei gewöhnlicher Temperatur die Entfernung alles Wassers. Die ausnehmend schnelle Sauerstoffaufnahme des Terpenthinöls bei Berührung mit atmosphärischer Luft, und insbesondere bei der Destillation, bei welcher die Dämpfe des Oels mit Luft sich mischen, machen es ferner nöthig, das Oel vor der Analyse, so kurze Zeit als möglich mit der Luft in Berührung stehen zu lassen, ein kleiner Fehler ist sonst ganz unvermeidlich.

Die Erzeugung zweier Verbindungen durch die Einwirkung des salzsauren Gases auf das Terpenthinöl, einer festen und flüssigen, machen es an und für sich schon wahrscheinlich, daſs dieser Körper ein Gemenge von zwei isomerischen Oelen darstellt und daſs die Eigenschaften der gewöhnlichen Terpenthinölsorten in dem verschiedenem Verhältniſs begründet liegen, in welchem das eine oder das andere dieser Oele vorhanden ist. Diese Vermuthung wird durch die Producte,

welche man aus diesen beiden salzsauren Verbindungen durch Zersetzung mit Aetzkalk darzustellen vermag, wie es uns scheint, zur Gewiſsheit. Beide sind, von Salzsäure befreit, von reinem Terpenthinöl in den äuſseren Eigenschaften durchaus nicht zu unterscheiden; das specifische Gewicht derselben ist beinahe gleich, allein der Siedepunkt ist höchst verschieden: das flüssige Oel aus der festen salzsauren Verbindung dargestellt, siedet bei 145°, das aus der flüssigen bei 134°. Es kann keine Frage seyn, daſs die Zusammensetzung beider Oele vollkommen gleich ist, denn das in dem künstlichen Campher enthaltene weicht in keiner Beziehung von der des gewöhnlichen reinen Terpenthinöls, welches ein Gemenge von zweien darstellt, ab.

Aus der Analyse des Colophoniums, der salzsauren Verbindungen des Terpenthinöls und des Terpenthinölcamphers glauben wir diese Kohlenwasserstoff-Verbindung als ein unveränderliches organisches Radical hinlänglich charakterisirt zu haben; das Colophonium ist das Oxyd, der erwähnte Campher das Hydrat dieses Radikals. Die beiden Harze, welche nach Unverdorben das Colophonium constituiren, verdanken ihre Entstehung ohne Zweifel, das eine Harz dem Oel, welches die Basis des festen, das andere dem Oel, welches die Basis des flüssigen salzsauren Terpenthinöls ausmacht; es ist aber klar, daſs die Sauerstoff-Verbindungen so wie das Radikal selbst in ihrer Zusammensetzung isomerisch seyn müssen. Wir hatten es deshalb für sicherer gehalten, die Analyse des Colophoniums geradezu vorzunehmen, ohne die beiden Harze daraus zu isoliren. Obgleich die Zusammensetzung des Terpenthinöls, so wie sie durch Dumas dargethan ist, durch unsere Analyse bestätigt wird, so glauben wir demohngeachtet die theoretische Voraussetzung, welche dem Terpenthinöl den Namen Camphogen gab, in Zweifel ziehen zu müssen, ohne übrigens die Existenz eines

Radikals ähnlicher Art für den gemeinen Campher leugnen zu wollen, denn wenn man die Formel für das Colophonium mit der Formel vergleicht, welche die Zusammensetzung des Camphers ausdrückt, so finden wir beide vollkommen gleich. Campher und Colophonium wären demnach isomerische Verbindungen. Wenn auch dies jetzt nicht mehr unmöglich genannt werden darf, so scheint uns die Ursache der Verschiedenheit dennoch von einer andern Anordnung der Elemente oder was dasselbe ist, in einem Radikal von anderer Zusammensetzung begründet zu seyn. Der gemeine Campher scheint uns weniger ein Oxyd, in welchem Falle er sich vielleicht mit Alkalien verbinden würde, als ein Stearopten zu seyn.

Wir halten er für nothwendig die verschiedenen Oele, welche das Terpenthinöl constituiren, um Verwechselung zu vermeiden, mit besonderen Namen zu belegen und wir nennen das eine, welches mit Salzsäure die feste Verbindung eingeht, *Dadyl*, das andere *Peucyl*. Diese Namen sind von δαδυλη und πευκυλη, Tannenstoff, Kienstoff abgeleitet; die Endung *yl* ist dem Worte *Benzoyl* nachgebildet, welche letzte Namen, so wie die beiden oben angeführten, von Ritgen zusammengesetzt und vorgeschlagen sind.

Citronenöl.

Dieses Oel wird im Groſsen erhalten durch Auspressen der Schalen von *Citrus medica*. Es kommt gelblich gefärbt und öfters trüb aussehend im Handel vor. Nach Sauſsure ist es in absolutem Alcohol in allen Verhältnissen löslich, erfordert aber 7 Theile eines Alcohols von 0,837 bei + 16° Cels. zu seiner Lösung. Sein specifisches Gewicht ist nach

Guibourt	bei +	18°	= 0,8627	
Chardin	—	25	= 0,856	
Chardin	—	18	= 0,856	rectificirtes Oel.

Destillirt man nach Saussure von einer bestimmten Menge Oel $^3/_5$ ab, so haben diese bei 22° ein specifisches Gewicht von 0,847.

Wir destillirten ein Pfund Citronenöl mit Wasser. Die erste Unze des Destillats war wasserhell, siedete bei 167°, die letzte Unze war gelblich gefärbt und hatte einen Siedepunkt von 173°. Aus dieser Beobachtung geht hervor, daſs das Citronenöl so wie das Terpenthinöl aus mehreren isomerischen Oelen besteht.

Der Rückstand, welcher bei der Destillation des Oels mit Wasser erhalten wurde, enthielt einen braungefärbten, krystallinischen Stoff, der durch Waschen mit Alcohol von anhängendem Oele befreit, wenig in Alcohol, leicht löslich in Aether war, und aus der Lösung in Aether durch Alcohol als ein weiſser Niederschlag gefällt werden konnte. Zwischen Flieſspapier konnte er nicht getrocknet werden. In erwärmtem Alcohol gelöst wurde er zum Theil beim Erkalten ausgeschieden, zum Theil beim Abdampfen des Alcohols in ein gelbes flüssiges Oel zersetzt. (Diese Substanz ist vielleicht das von Plisson und Boissenot beschriebene *Hesperidin?*)

Das Citronenöl verhält sich gegen Jod, Chlor, Salpetersäure, Kalium und Alkalien, wie Terpenthinöl.

Chlorwasserstoffsäure verbindet sich mit dem Citronenöl zu einer festen Masse. Ein Theil dieses salzsauren Oels krystallisirt aus seiner Lösung in erwärmtem Alcohol beim Erkalten, ein anderer Theil wird dadurch wieder zersetzt zu Oel und Salzsäure.

Nach Bizio wird durch Erkälten des Oels Campher ausgeschieden. Zur Analyse bedienten wir uns des oben beschriebenen Oels, dessen Siedpunkt bei 167° liegt.

Analyse. 0,522 Oel gaben 1,660 Kohlensäure und 0,544 Wasser. Die aus der Analyse berechnete Zusammensetzung ist:

87,93	Kohlenstoff
11,57	Wasserstoff,
99,50	

Mit der Analyse würde die Atomformel übereinstimmen:

Atome:		Die aus den Atomen berechnete Analyse:	
5 Kohlenstoff	= 3,8215	88,46	Kohlenstoff
8 Wasserstoff	= 0,4984	11,54	Wasserstoff
		100,00	

Zusammensetzung des Citronenöls nach:

	Saussure.	Herrmann.	Dumas.
Kohlenstoff	86,879	88,5	88,45
Wasserstoff	12,326	11,5	11,46
	99,205	100,0	99,91

Salzsaures Citronenöl.

Der Entdecker dieser Verbindung ist Thenard; er suchte so wie Saussure seine Zusammensetzung aus der Menge des absorbirten salzsauren Gases zu erforschen, allein dieses Verfahren konnte, da sich bei der Zersetzung des Citronenöls zwei verschiedene Verbindungen bilden, zu keinem bestimmten Resultate führen. Um den Chlorgehalt auszumitteln, befolgte Saussure noch eine andere Methode: er zersetzte die Verbindung mit Salpetersäure, fällte das Chlor mit salpetersaurem Silber, und berechnete aus dem erhaltenen Chlorsilber die Menge des Chlors. Für 100 Theile des salzsauren Oels erhielt er 27,6 Chlorwasserstoffsäure.

Wir fanden durch die Analyse das Citronenöl gleich zusammengesetzt mit dem Terpenthinöl, wir kannten die Verbindung des letzteren mit Salzsäure und es schien uns deshalb nicht uninteressant, auf gleiche Weise die des Citronenöls durch Versuche etwas näher kennen zu lernen.

Käufliches Citronenöl wurde durch Destillation mit Waser rectificirt, mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert, in eine ausgetrocknete Glasröhre gebracht und trockenes salz-

saures Gas hindurch geleitet. Das Oel erwärmte sich im Anfang sehr stark, die Röhre muſste deshalb mit kaltem Wasser abgekühlt werden; es färbte sich nach und nach braun unter bedeutender Absorption von Gas, von welchem es um Vieles mehr zu seiner Sättigung als das Terpenthinöl erforderte. Erst nach längerer Zeit konnte man Abscheidung von kleinen Krystallen wahrnehmen. Die salzsaure Flüssigkeit wurde sogleich aus der Röhre ausgegossen und 24 Stunden sich selbst überlassen. Sie war während dieser Zeit krystallinisch geworden und es konnte nun der feste Theil von dem noch Flüssigen durch Filtration getrennt werden. Das feste salzsaure Citronenöl ist weniger flüchtig als das flüssige; letzteres ist braungefärbt und scheidet selbst nach mehreren Tagen keine Krystalle mehr ab. Der auf dem Filter gesammelte Theil blieb einige Tage an einem feuchten Orte stehen, er war dadurch fester geworden und etwas mehr entfärbt. Er wurde so lange zwischen Flieſspapier vorsichtig gepreſst als das Papier noch Oel aufnahm. Die Masse war dadurch vollkommen farblos geworden. Um so wenig als möglich durch Wärme zu verlieren, muſs man das Pressen nicht mit den Händen und nicht an einem warmen Orte vornehmen. Durch Sammeln des krystallinischen Stoffs auf einem Filter, Abwaschen mit Alcohol und Lösen desselben in erwärmtem Alcohol, erhielt man beim Erkalten das salzsaure Citronenöl in krystallinischen silberglänzenden Blättchen. Diese wurden auf ein Filter gebracht und der anhängende Weingeist zum Theil durch Verdunsten an der Luft, zum Theil durch Trocknen unter einer Glocke mit Schwefelsäure davon befreit. Um von der Reinheit des Produktes vollkommen überzeugt seyn zu können, krystallisirte man es nochmals aus einer Lösung in Aether.

Das auf diese Weise erhaltene, reine salzsaure Citronenöl krystallisirt in weiſsen Blättchen, hat einen der Tuberose

Digitized by Google

ähnlichen Geruch, ist zerbrechlich, schmilzt ohne zu spritzen bei 43°, sublimirt bei 50°, ohne sich zu zersetzen, siedet bei 160°, wird bei dieser Temperatur zum Theil zersetzt unter Entwicklung von sauren Dämpfen und gesteht erst bei + 20° wieder. Es ist wenig in Alcohol und leicht in Aether löslich. In einem Destillirapparate mit Wasser erhitzt, schmilzt es und wird beim Erhalten des Wassers wieder krystallinisch ausgeschieden, es ist zum Theil zersetzt, das Wasser reagirt sauer. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht zersetzend auf das salzsaure Citronenöl; in der Wärme wird es vollkommen zersetzt, indem Dämpfe von salpetriger Säure entweichen. Schwefelsäure zersetzt es schon in der Kälte. Salpetersaures Blei äuſsert weder in der Kälte noch in der Wärme irgend eine Reaction. Durch salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd wird es schon in der Kälte, durch kaustisches Kali nur zum Theil zersetzt. Die Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd, erforderte die gröſste Vorsicht. Man kann nur sehr langsam mit dem Erhitzen der Glasröhre vorschreiten; eine glühende Kohle zu frühe auf die Röhre gebracht, verursacht sogleich weiſse Dämpfe von unzersetzter Substanz.

Analyse 1. 0,250 salzsaures Citronenöl lieferten 0,522 Kohlensäure und 0,196 Wasser.

Analyse 2. 0,4646 Substanz gaben 0,984 Kohlensäure und 0,365 Wasser.

Die Quantität des Chlors wurde nach derselben Methode wie bei dem salzsauren Terpenthinöl bestimmt.

Analyse 1. 0,644 Substanz gaben 0,876 Chlorsilber.

Analyse 2. 0,419 — — 0,562 —

Nach der Berechnung der angestellten Analysen würde man für das salzsaure Citronenöl folgende Zusammensetzung erhalten:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	57,78	58,57
Wasserstoff	8,81	8,73
Chlor	33,56	33,08
	100,15	100,38

Den Analysen würde folgende Atomformel entsprechen:

Atome:			Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	5 = 3,82185	=	57,938
Wasserstoff	9 = 0,56158	=	8,501
Chlor	1 = 2,21325	=	33,552
			99,991

Nach den Atomen kann man das salzsaure Citronenöl aus Einem Atom einer Base und Einem Atom Salzsäure bestehend betrachten.

$$C^5\,H^8 + Cl\,H$$

Die durch Filtration von der festen Masse getrennte braune Flüssigkeit wurde nochmals in die Glasröhre zurückgegossen und von Neuem trockenes salzsaures Gas hindurchgeleitet. Alles wurde dadurch in eine weiche krystallinische Masse umgewandelt, die in erwärmtem Alcohol gelöst, beim Erkalten keine Krystalle gab, sondern sich in eine ölige Substanz, die sich auf dem Boden ablagerte und eine flüssige Säure zersetzte, welche in Weingeist gelöst blieb. Einige Krystalle von festem salzsauren Citronenöl schwammen in der alcoholischen Flüssigkeit herum und waren noch nach sechs Wochen wahrzunehmen.

Die Schwierigkeit diese salzsaure Verbindung frei von der vorigen zu erhalten, sowie die Erfahrung, daſs die Untersuchung eines so wenig characteristisch unterschiedenen Stoffs nicht die Mühe belohnt, welche man anwendet, und seine Analogie mit dem flüssigen salzsauren Terpenthinöl, hat uns ihn nicht weiter untersuchen lassen.

Basis des salzsauren Citronenöls. Citronyl.

Auf verschiedene Weise suchten wir das salzsaure Citronenöl von Säure zu befreien. Mit kaustischem Kali destillirt zersetzte es sich nur zum Theil, das Destillat war flüssig und chlorhaltig. Um es vollkommen zu zersetzen wurde es durch eine mit Aetzkalk angefüllte und wenig erhitzte Glasröhre destillirt. Wir erhielten ein gelbliches Oel, welches über frisch ausgeglühtes Kalkhydrat, und später über Kalium rectificirt, vollkommen farblos wurde.

Es war vollkommen weiſs, von aromatischem, dem salzsauren Oel ähnlichen Geruch; sein specifisches Gewicht ist bei 15° Cels 0,8569, es siedet bei 165°. Sonst hat es dieselben Eigenschaften wie das Citronenöl. Einige Tropfen in eine mit trockenem salzsaurem Gase angefüllte Glasröhre gebracht, absorbiren eine groſse Menge des Gases. Das Oel färbt sich bräunlich und scheidet nach einigen Tagen festes salzsaures Citronenöl aus. Die Oberfläche des Quecksilbers, welches man zum Füllen und Absperren der Glasröhre anwendete, war mit einer festen Masse überdeckt.

Analyse. 0,447 Substanz gaben 1,430 Kohlensäure und 0,468 Wasser. Nach der Analyse den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet erhält man:

Analyse.		Atome:		Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	88,45	— 5	= 3,8215	= 88,46
Wasserstoff	11,64	— 8	= 0,4984	= 11,64
	100,09			100,10

Das Citronenöl ist nach diesen Untersuchungen in seiner Zusammensetzung dem Terpenthinöl ganz gleich; allein wir sahen es Verbindungen mit Salzsäure eingehen, in welchen genau die doppelte Menge Salzsäure vorhanden ist als wie in dem künstlichen Campher; daraus scheint hervorzugehen, daſs sein Atomgewicht um die Hälfte kleiner ist. Wenn man annimmt, daſs salzsaures Dadyl und salzsaures Citronyl gleiche

Maaſstheile Base und Säure enthalten, so wäre in einem Volum Dadyl die doppelte Atomzahl Kohlenstoff und Wasserstoff als wie im Citronyl enthalten; dies scheint auf eine groſse Mannichfaltigkeit der Verbindungen bei dem Radikale schlieſsen zu lassen. Beide salzsaure Verbindungen lassen sich nicht in einander verwandeln, wenn dem salzsauren Citronyl durch Destillation mit Aetzkali ein Theil der Salzsäure mit groſser Leichtigkeit entzogen werden kann, so erhält man daraus kein salzsaures Dadyl, sondern wie erwähnt, ein flüssiges salzsäurehaltendes Oel, dem durch weitere Destillation, auch wenn man es mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali destillirt, der Rest der Salzsäure nicht entzogen werden kann.

Die Salzsäure bildet mit Citronenöl ebenfalls zwei Verbindungen, eine, welche im Weingeist auflöslich und krystallisirbar, eine andere, welche ebenfalls krystallisirbar, aber durch Weingeist zersetzbar ist; wir nennen die erste Citronyl, die andere Citryl.

Anisöl.

Es ist besonders in dem Samen von *Pimpinella Anisum* enthalten; es besteht aus zwei Oelen, einem Stearopten und einem Eläopten. Ersteres ist in letzterem bei + 17° Cels. gelöst; es beträgt ohngefähr den vierten Theil vom Gewicht des Oels. Nicht alles Anisöl scheidet Stearopten aus; man findet zollkommen reines Oel, welches unter allen Verhältnissen flüssig bleibt. Stearoptenhaltiges fängt schon bei + 10° Cels. an, Stearopten auszuscheiden. Das Anisöl, so wie alle andere flüchtige Oele, absorbirt Luft, nimmt an Gewicht zu und wird dickflüssig. Sein specifisches Gewicht ist nach:

Saussure	bei 25°	Cels		0,9857	
Martius	»	»	»	0,9853	altes Oel
Martius	»	»	»	0,979	frischbereitetes Oel
Tremlich	»	17°	»	0,991	
Chardin	»	25°	»	1,075	

Das Gewicht des Oels variirt demnach nach seinem Alter und der Stearopten-Menge, welche es enthält.

Analyse. 0,4925 Substanz gaben 1,449 Kohlensäure und 0,379 Wasser.

Die Zusammensetzung des Oels ist nach der angestellten Analyse:

Kohlenstoff	81,35
Wasserstoff	8,55
Sauerstoff	10,10
	100,00

Das Oel, welches wir zur Analyse anwendeten, war gewöhnliches, sehr viel Stearopten enthaltendes, gelbgefärbtes, durch Chlorcalcium entwässertes Anisöl.

Anisstearopten.

Bei 0° Cels. läſst sich das Stearopten durch Pressen zwischen Flieſspapier von Eläopten trennen. Dieses Verfahren würde kein vollkommen reines zur Analyse taugliches Produkt liefern; wir muſsten deshalb ein anderes befolgen.

Das durch Pressen zwischen Flieſspapier so viel als möglich von Eläopten befreite Stearopten wurde in erwärmtem Alcohol von 90 Procent gelöst. Beim Erkalten schied sich das Stearopten krystallinisch in breiten glänzenden Blättern aus, die nun auf einem Filter gesammelt und zwischen Flieſspapier getrocknet werden konnten. Der noch anhängende Weingeist wurde durch Schmelzen entfernt.

Das so erhaltene vollkommen reine Stearopten ist in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt; es ist schwerer als Wasser, schmilzt bei + 16° Cels. und siedet bei 220° ohne sich zu zersetzen, es ist flüchtiger aber schwerer löslich in Weingeist als das Eläopten. - Das feste Stearopten erleidet an der Luft keine Zersetzung, in flüssigem Zustande wird es wie das Oel zersetzt.

Analyse. 0,443 Substanz gaben 1,311 Kohlensäure und 0,324 Wasser. Die daraus berechnete Zusammensetzung des Stearoptens ist:

Kohlenstoff	81,21
Wasserstoff	8,12
Sauerstoff	10,67
	100,00

Der Analyse entspricht folgende Atomformel:

Atome:				Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	5	— 3,8215	=	81,39
Wasserstoff	6	= 0,3738	=	7,96
Sauerstoff	½	= 0,5000	=	10,64
				99,99

Saussure und Dumas fanden das Stearopten des Anisöls zusammengesetzt:

	Saussure:	Dumas:
Kohlenstoff	83,47	81,35
Wasserstoff	7,53	8,26
Sauerstoff	8,54	10,39
Stickstoff	0,46	
	100,00	100,00

Fenchelöl.

Durch Destillation des Samens von *Anethum Foeniculum* L. mit Wasser erhalten, ist gelblich gefärbt, riecht dem Fenchelsamen ähnlich und scheidet sein Stearopten bei + 10° Cels. ab. Es ist bekannt, daſs zuweilen vollkommen reines von Apothekern selbst bereitetes Oel, selbst bei niedriger Temperatur kein Stearopten ausscheidet, weshalb Ausscheidung von Stearopten nicht als untrügliches Kennzeichen seiner Aechtheit angesehen werden kann.

Sein specifisches Gewicht ist nach:

Martius	—	0,9853
Lewis	—	0,997
Chardin bei + 25°		0,896

Nach den so eben beschriebenen Eigenschaften des Oels wird man ersehen, daſs Fenchelöl die gröſste Aehnlichkeit mit dem Anisöl hat. Beide scheiden bei 10° Cels. Stearopten aus, beide haben ein fast ganz gleiches specifisches Gewicht.

Das Oel, welches wir der Analyse unterwarfen, hatte bei 10° Cels. keine Stearopten ausgeschieden.

Analyse. 0,5115 Substanz gaben 1,428 Kohlensäure und 0,391 Wasser. Die daraus berechnete Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	77,19
Wasserstoff	8,49
Sauerstoff	14,32
	100,00

Wir analysirten das Fenchelöl nur, um es mit dem Stearopten vergleichen zu können. Die daraus berechneten Atome stehen in gar keiner Beziehung zu denen des Stearoptens, da die Bestandtheile eines solchen Oels (Eläopten und Stearopten) in so wechselnden Verhältnissen vorkommen, so läſst sich aus der Analyse des Oels auch kein bestimmtes Resultat ziehen; interessant war es immer zu sehen, ob das Oel mehr Sauerstoff als das abgeschiedene Stearopten enthält,

Nach Goebel ist das Fenchelöl zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	75,4
Wasserstoff	10,0
Sauerstoff	14,6
	100,0

Fenchelstearopten.

Das Stearopten kann, wie bei Anisöl, bei 0° durch Pressen zwischen Flieſspapier von Eläopten getrennt werden. Wir suchten auf eine andere Weise das Stearopten rein zu erhalten. Eine gewisse Menge reinen Fenchelöls wurde mit Weingeist von 90 Procent geschüttelt, und diese Lösung bis zu — 12° Cels. erkältet, wobei sich das Stearopten in perl-

mutterglänzenden Blättchen ausschied, währenddem das Eläopten im Weingeist gelöſst blieb. Durch Schmelzen wurde der anhängende Weingeist verdampft. Das so gereinigte Stearopten ist schwerer als Wasser, es schmilzt bei + 16° Cels, siedet bei 220°, ohne sich zu zersetzen und ohne seinen Schmelzpunkt geändert zu haben.

Analyse 1. 0,4655 Stearopten gaben 1,359 Kohlensäure und 0,339 Wasser.

Analyse 2. 0,644 Substanz lieferten 1,891 Kohlensäure und 0,478 Wasser.

Die aus den Analysen berechnete Zusammensetzung ist:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	80,72	81,19
Wasserstoff	8,09	8,24
Sauerstoff	11,19	10,57
	100,00	100,00

Die durch die Analyse aufgefundene Atomformel ist:

Atome:			Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	5 = 3,8215	=	81,39
Wasserstoff	6 — 0,3738	=	7,96
Sauerstoff	½ = 0,5000	=	10,64
			99,99

Vergleichen wir die Analysen des Anisstearoptens mit denen des Fenchelstearoptens, und die angeführten Eigenschaften beider Stearoptene, so wird die Identität dieser nicht mehr zweifelhaft seyn. Der Unterschied beider Oele muſs deshalb nur in der Verschiedenheit ihrer Eläopten liegen; Schmelzpunkt, Siedpunkt und Zusammensetzung sind vollkommen die nämlichen.

Pfeffermünzöl.

In *Mentha piperita* L. findet sich in der ganzen Pflanze ein flüchtiges Oel verbreitet, welches durch Destillation mit Wasser erhalten werden kann. Man unterscheidet im Handel

Digitized by Google

besonders zwei Sorten; die eine kommt aus Amerika, die andere wird in Frankreich, England und Deutschland gewonnen. Das amerikanische Pfeffermünzöl scheidet Stearopten in gröſserer Menge ab, das in Deutschland gewonnene besitzt diese Eigenschaft in viel geringerem Grade. Nach Giese scheidet das aus der frischen, nicht blühenden Pflanze erhaltene Oel kein Stearopten aus. Ist aber die Pflanze in der Blüthe gesammelt und getrocknet, so liefert sie bei der Destillation mit Wasser ein Oel, welches Stearopten ausscheidet.

Das specifische Gewicht des Pfeffermünzöls ist nach:

Martius . . .	=	0,9098	selbstbereitetes nicht rectif. Oel
— — . . .	=	0,9024	rectificirtes
Chardin bei 18°	=	0,9068	englisches Oel
— — bei 25°	=	0,914	französisches Oel.

Das Oel, welches wir analysirten, war von Herrn Apotheker Nieper in Heidelberg ganz frisch bereitet. Wir lieſsen es mehrere Tage über Chlorcalcium stehen, um ihm alles Wasser zu entziehen.

Analyse 1. 0,375 Substanz gaben 1,080 Kohlensäure und 0,380 Wasser.

Analyse 2. 0,2795 Oel lieferten 0,804 Kohlensäure und 0,271 Wasser.

Aus beiden Analysen die Zusammensetzung des Oels berechnet, erhält man für:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	79,63	79,53
Wasserstoff	11,25	10,77
Sauerstoff	9,12	9,70
	100,00	100,00

Die Atomformel für beide Analysen ist gleich:

Atome:				Die aus Atomen berechnete Analyse:	
Kohlenstoff	6	=	4,5858	=	80,32
Wasserstoff	10	=	0,6230	=	10,91
Sauerstoff	½	=	0,5000	=	8,76
					99,99

Nach Goebel ist das Pfeffermünzöl zusammengesetzt aus

Nohlenstoff	75,1
Wasserstoff	13,4
Sauerstoff	11,5

Pfeffermünzstearopten.

Das amerikanische Pfsffermünzöl scheidet durch Erkälten zum Theil freiwillig Stearopten aus. Es krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, schmilzt bei + 27° Cels., siedet bei 208°, wird aber bei dieser Temperatur mit der Luft in Berührung gelblich und erstarrt alsdann erst wieder bei 24°. In verschlossenen Gefäſsen läſst es sich unverändert überdestilliren; das Destillat gesteht beim Erkalten zu einer weiſsen, zerbrechlichen, krystallinischen, ziemlich harten Masse. Das Pfeffermünzstearopten krystallisirt weder aus seiner Lösung in erwärmtem Weingeist noch aus einem Gemische von Aether und Alcohol.

Proust hält dieses Stearopton, so wie die Stearoptene der Labiaten überhaupt für identisch mit dem gewöhnlichen Campher.

Das zur Analyse angewendete Stearopten wurde durch Destillation gereinigt.

Analyse 1. 0,493 Substanz gaben 1,281 Kohlensäure und 0,530 Wasser.

Analyse 2. 0,336 Stearopten lieferten 0,939 Kohlensäure und 0,392 Wasser.

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	77,46	77,27
Wasserstoff	11,94	12,96
Sauerstoff	10,60	9,77
	100,00	100,00

Die für die Analysen berechnete Atome sind:

Atome:				Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	5	= 3,8215	=	77,28
Wassserstoff	10	= 0,6230	=	12,59
Sauerstoff	½	= 0,5000	=	10,12
				99,99

Aus den Resultaten der Analyse geht hervor, daſs man nach der chemischen Zusammensetzung dieses Stearopten nicht für identisch mit dem gewöhnlichen Campher halten kann.

Das Pfeffermünzstearopten ist nach Dumas zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	77,61
Wasserstoff	13,09
Sauerstoff	9,30
	100,00

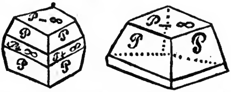
Cubebenöl.

Die Früchte von *Piper Cubeba* liefern, mit Wasser destillirt, ein flüchtiges Oel, welches Campher ausscheidet. Auf welche Weise die Ausscheidung hervorgebracht wird, ob durch Erkälten oder durch Aufnahme von Sauerstoff oder Wasser, darüber können wir nicht entscheiden, da wir uns kein Oel zur Untersuchung zu verschaffen wuſsten.

Cubebencampher.

Es wird gewöhnlich in rhombischen Krystallen ausgeschieden, ist in Weingeist löslich, ohne daraus zu krystallisiren, läſst sich unzersetzt tropfenweise überdestilliren; das Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen, krystallinischen Masse. Von anhängendem Oele kann er durch Destillation befreit und zur Analyse rein erhalten werden. Aus einer Lösung in Aether und Alcohol erhielten wir einen sehr schönen vollkommen durchsichtigen Krystall, der folgende Eigenschaften zeigte. Er hatte sich aufliegend an der Wand

des Gefäſses gebildet, war deshalb unvollkommen entwickelt, und es konnte seine Krystallform nicht mit unumstöſslicher Gewiſsheit bestimmt werden. Um die Blätterdurchgänge untersuchen zu können, fehlte es uns an Krystallen. Wahrscheinlich ist jedoch seine Form rhombisch (prismatisch nach Mohs) und der Krystall eine Combination von P, P + ∞, P — ∞ oder: das Rhombenoctaëder mit abgestumpften Spitzen (P — ∞) und abgestumpften Mittelkanten (P + ∞). Vervollständigt würde die Gestalt ausfallen:



Die allzukleine Quantität, in der wir diesen Campher besaſsen, erlaubte uns keine andere Versuche, als einige Analysen darüber anzustellen.

Analyse 1. 0,341 Substanz gaben 1,005 Kohlensäure und 0,360 Wasser.

Analyse 2. 0,332 gaben 0,972 Kohlensäure und 0,345 Wasser.

Beide Analysen auf Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet gaben für:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	81,49	81,78
Wasserstoff	11,72	11,54
Sauerstoff	6,79	6,68
	100,00	100,00

Die aus beiden Analysen berechnete Atomformel ist:

Atome:				Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	16	= 12,2288	=	81,67
Wasserstoff	28	= 1,7444	=	11,65
Sauerstoff	1	= 1,0000	=	6,67
				99,99

Asarumöl.

Wir verdankten Herrn Dr. Graeger, dem Verfasser der hier im Auszug mitgetheilten Dissertation, eine weingeistige Tinktur der Wurzel von *Asarum europaeum*. Dieselbe war dunkel gefärbt, in 2 Schichten getheilt und von starkem, Husten erregenden Geruch. Die eine Hälfte der Flüssigkeit bestand aus Weingeist, in dem etwas ätherisches Oel und Asarum-Campher gelöst war, die andere nur aus flüchtigem Oel, welches eine gröſsere Menge Campher gelöst enthielt. Dieser letztere Theil mit Wasser destillirt, zeigte in dem erhaltenen Destillate eine unbedeutende Quantität flüchtigen Oeles. In der Retorte blieb eine ölige dickflüssige Masse zurück, welche über Kalkhydrat rectificirt ein Oel lieferte, das nach mehreren Tagen viele Krystalle absetzte. Diese wurden von dem Oele getrennt, besonders aufbewahrt und ersteres durch Chlorcalcium entwässert. Das so erhaltene flüchtige Asarumöl ist nach Graeger gelblich, dickflüssig, leichter als Wasser, von brennend scharfem Geschmack, dem Baldrian ähnlichen Geruch, wenig in Wasser, leichter in Alcohol, Aether. flüchtigen und fetten Oelen löslich.

Leider erhielten wir das Oel in so geringer Quantität, daſs wir es nicht nochmals rectificiren konnten; demohngeachtet glaubten wir es der Mühe werth, der Analyse zu unterwerfen.

Analyse. 0,356 gaben 0,971 Kohlensäure und 0,313 Wasser. Die Zusammensetzung des Oels ist demnach:

Kohlenstoff	75,41
Wasserstoff	9,76
Sauerstoff	14,83
	100,00

Es wäre ein völlig unrichtiger Schluſs, wenn man aus der Formel, die sich aus den angegebenen Zahlen entwickeln

läſst, die wahre Zusammensetzung des Asarumöls festsetzen wollte, da dieses Oel offenbar eine groſse Menge festen Campher enthält, der sich bei der geringen Menge, die wir zu unserer Verfügung hatten, auf keine Art davon abscheiden lieſs. Als das Bemerkenswertheste stellt sich aber aus dieser Analyse das Resultat hervor, daſs das Oel mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff enthält als der Asarum-Campher.

Asarumcampher (Asarumölhydrat).

Zuerst ist er von Goertz und später von Lassaigne und Feneulle beschrieben worden. Die wichtigste Untersuchung über den Asarumcampher verdanken wir Herrn Dr. Graeger; er hat seine Versuche in der *Dissert. inaug. de Asaro Europaeo, auct. I. N. Graeger. Goetting. 1830.* bekannt gemacht, von der wir einen Auszug geben, da in anderen Journalen darüber nichts mitgetheilt worden ist.

Der Verfasser hat aus der Wurzel von *Asarum europaeum* zwei krystallinische Stoffe ausgeschieden; der eine war schon früher unter dem Namen Haselwurzcampher bekannt. Der neu unterschiedene ist ersterem zwar ähnlich, unterscheidet sich aber durch Krystallform und mehrere andere Merkmale, namentlich durch sein Verhalten zu Säuren; er nennt ihn *Asarit.* Die Wurzel mit Wasser destillirt gab eine milchige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharfem Geschmack, Auf der Oberfläche schwammen gelbliche Tropfen, in der Mitte und auf dem Boden erschienen so lange nadelförmige Krystalle, bis alle Oeltropfen in Krystalle verwandelt waren. Diese durch Filtration von Wasser getrennt, in Weingeist aufgelöst und daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen, bildeten weiſsliche glänzende Krystalle, die in der Flüssigkeit herumschwammen, während dem sich eine gelbe ölartige Masse auf dem Boden ausschied.

Diese gerann bald der *Manna tabulata* ähnlich und konnte durch Abgieſsen und Filtriren von den ausgeschiedenen Krystallen getrennt werden. Zwischen Löschpapier getrocknet stellen sie das Asarit dar. Die gelbe geronnene ölartige Masse, ein Gemenge von ätherischem Oel mit Haselwurz-Campher wurde zwischen Löschpapier gepreſst und durch Schmelzen in einem Platinschälchen das Oel verdampft, wodurch es vollkommen weiſs wurde.

Das Asarit erscheint als kleine seidenglänzende nadelförmige Krystalle, die einem mehlartigen Pulver ähnlich sehen, ohne Geruch und Geschmack, von 0,95 specifischem Gewicht. Sie schmelzen bei 56° R. zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, die bei fortgesetztem Erhitzen in weiſsliche, zum Husten reizende Dämpfe übergeht und noch stärker erhitzt mit heller, ruſsender Flamme brennt, unter Rücklassung einer leicht einzuäschernden Kohle. Das Asarit läſst sich sublimiren, ohne sich im Anfang zu zersetzen; der letzte Theil wird leicht brenzlich und braungelb durch Absetzen von Kohle, ohne Ammoniak zu erzeugen. Die Krystalle sind in Alcohol, Aether, flüchtigen Oelen, nicht in Wasser löslich. In Salpetersäure lösen sie sich mit gelber Farbe unter starkem Aufbrausen, Kleesäure erzeugend. Auch durch Schwefelsäure werden sie unter Aufbrausen gelöst, scheiden sich aber bei Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Die Lösung scheidet ein braunes Harz aus, wenn sie nach einiger Zeit mit Wasser gemischt wird. Mit Schwefelsäure erhitzt löst sich das Asarit mit brauner Farbe auf, ohne beim Verdünnen mit Wasser etwas fallen zu lassen; die Flüssigkeit erscheint nach und nach blau, mehr verdünnt violett und endlich weinroth, unter Abscheidung von Humussäure. Der Verfasser glaubt, daſs sich eine der Naphthalin- oder Wein-Schwefelsäure analoge Kohlenwasserstoff-Schwefelsäure bildet.

Digitized by Google

Der Haselwurz-Campher unterscheidet sich durch folgende Eigenschaften vom Asarit. Er verflüchtigt sich ohne Rückstand, stark zum Husten reizende Dämpfe verbreitend, er wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser in Würfeln und sechsseitigen Säulen gefällt, er löst sich nur langsam und ohne Aufbrausen in Salpetersäure, wiewohl die Lösung ebenfalls Kleesäure enthält. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Campher eine braunrothe Lösung, aus welcher Wasser ein braunes Harz niederschlägt. Die verdünnte Auflösung enthält etwas Gerbstoff, wird durch Erhitzen weder blau noch grün, sondern braunschwarz. Geschmolzen erscheint er als eine krystallinische strahlige Masse.

Der uns durch Herrn Dr. Graeger übersandte Campher besaſs folgende Eigenschaften: Er ist vollkommen weiſs, durchsichtig, in sechsseitigen Prismen krystallisirt, schmilzt bei 40° Cels, gesteht bei 27°, fängt bei 280° an zu sieden, das Thermometer steigt alsbald bis auf 300°, bei welcher Temperatur der Campher zersetzt wird. Beim Erkalten erstarrt er erst bei 23° wieder. Er ist nicht sublimirbar. Zur Analyse wurde er durch nochmaliges Lösen in erwärmtem Weingeist und Krystallisiren gereinigt. Der anhängende Weingeist wurde durch Schmelzen entfernt,

Analyse:

1.	0,363	Substanz gaben	0,921	Kohlensäure u.	0,254	Wasser
2.	0,331	» »	0,831	»	0,232	»
3.	0,453	» »	1,135	»	0,313	»

Die aus den Analysen berechnete Zusammensetzung ist:

	Analyse 1.	Analyse 2.	Analyse 3.
Kohlenstoff	70,15	69,42	69,27
Wasserstoff	7,77	7,79	7,67
Sauerstoff	22,08	22,79	23,06
	100,00	100,00	100,00

Der Analyse entsprechen folgende Atome:

Atome:				Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	8	= 6,1144	=	69,48
Wasserstoff	11	= 0,6853	=	7,78
Sauerstoff	2	= 2,0000	=	22,73
				99,99

Vergleichen wir die Analyse des Asarumöls mit denen des Camphers, so kann man fast mit Bestimmtheit annehmen, daſs das Oel die Basis des Camphers und dieser ein Hydrat des Oeles ist. Die Formel für das Oel würde seyn $C^5 H^9 O^1$ und seine Zusammensetzung:

79,65 C
7,32 H
13,02 O

Der Verfasser der oben erwähnten Dissertation glaubte in dem wäſsrigen Destillate der Wurzel von *Asarum europaeum* zwei krystallinische Stoffe aufgefunden zu haben und sie ihrer verschiedenen Eigenschaften wegen trennen zu müssen. Den einen erkannte er als den schon früher bekannten Asarum-Campher, den andern nannte er Asarit (S. 297). Nach einer brieflichen Mittheilung bezweifelt jedoch Herr Dr. Graeger selbst die Existenz eines Asarits und hält dieses wahrscheinlich nur für einen klein krystallisirten Campher. Die einzige in die Augen fallende Verschiedenheit der beiden krystallinischen Stoffe, welche eine Trennung herbeigeführt hat, ist ihre verschiedene Krystallform. Eine zweite könnte ihr verschieden liegender Schmelzpunkt seyn; der des Asarits ist in der Dissertation bei 56° R. angegeben, der Schmelzpunkt des Asarum-Camphers findet sich nicht darin aufgeführt; wir fanden denselben bei + 40° Cels. Der Unterschied in dem Schmelzpunkte dieser Körper ist aber zu groſs, um ihn einem Fehler zuschreiben zu können; wir glauben, daſs erst wiederholte Versuche über die Nichtexistenz des Asarits ent-

scheiden dürfen, und halten es für denkbar im Fall die Analyse des reinen Oels unsern Schluſs, daſs nämlich der sogenannte Asarum-Campher das Hydrat desselben ist, bestätigt, daſs das Asarit das Stearopten des Oels darstellt.

Petersilienöl.

Wird der Samen von *Apium Petroselinum* mit Wasser destillirt, so enthält das Destillat ein flüchtiges leichtes und ein schweres, campherhaltiges Oel, welches alsbald im Wasser als feine Nadeln zu Boden sinkt.

Wir erhielten selbst durch Destillation groſser Quantitäten des Samens so wenig des leichten unzersetzten Oels, daſs wir keine Versuche damit anstellen konnten.

Petersiliencampher.

Frischbereitetes Petersilienöl ist nach einigen Tagen, mit Wasser in Berührung, in Campher umgewandelt, durch Filtration wird dieser vom Wasser getrennt, zwischen Flieſspapier getrocknet und im Weingeist gelöst, krystallisirt er in Prismen und sechsseitigen Nadeln. Er schmilzt bei 30° Cels. und erstarrt erst wieder nach sehr langer Zeit, weit unter seinem Schmelzpunkt bei 21°; er siedet ohngefähr bei 300°, wird braun gefärbt und gesteht alsdann erst bei 18′; er ist nicht sublimirbar.

Analyse 1. 0,437 Substanz gaben 1,042 Kohlensäure und 0,251 Wasser.

Analyse 2. 0,4835 Substanz lieferten 1,139 Kohlensäure und 9,279 Wasser.

Die aus den Analysen berechnete Zusammensetzung ist:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	65,93	65,13
Wasserstoff	6,35	6,41
Sauerstoff	27,72	28,46
	100,00	100,00

Die den Analysen entsprechende Atomformel wird seyn:

Atome:			Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	6 = 4,5858	=	65,30
Wasserstoff	7 = 0,4361	=	6,21
Sauerstoff	2 = 2,0000	=	28,48
			99,99

Campheröl.

Man erhält dieses Oel von *Laurus Camphora* L. und *Dryobalonops Camphora Colebr.*, indem man in den Stamm 14 bis 15 Fuſs über dem Boden einen starken Einschnitt und dann eine kleine Oeffnung macht, wodurch das Oel, wenn es vorhanden ist, herausflieſst. Nach der Aussage mehrerer Reisenden soll der Campher zuerst flüssig seyn, und nur durch Einwirkung der Luft nach einiger Zeit fest werden. Es ist wohl denkbar, daſs das in dem flüchtigeren Eläopten gelöste Stearopten durch Verdunsten des Eläoptens ausgeschieden wird. Das Campheröl wird nur in Ostindien aus der frischen Pflanze erhalten; wir finden es leider zu unvollständig beschrieben, und zu wenig Versuche sind bis jetzt über dieses für die Campherbildung so wichtige Oel angestellt worden, als daſs man zu einer bestimmten Ansicht über die Entstehung des Camphers kommen könnte.

Gewöhnlicher Campher.

Die Existenz eines organischen Radikals, welches die Basis des Camphers, mehrerer ätherischer Oele und ihrer Verbindungen ausmacht, ist von Herrn Dumas (Annales de chim. et de phys. T. 48. p. 430) in einer kleinen Notiz bekannt gemacht *) und als seine Entdeckung in Anspruch genommen worden.

Wir halten es für angemessen die Versuche hier anzuführen, welche vor Bekanntwerdung der Ansprüche des Hrn.

*) Siehe die Uebersetzung der vorhergehenden Abhandlung in diesem Hefte. S. 245.

Dumas jedermann vor Augen lagen; man wird vielleicht die Quelle und den Ursprung dieser Idee daraus entnehmen können. Die Analysen des Camphers und der Camphersäure von Herrn Professor Liebig, so wie die des künstlichen Camphers, der Basis desselben und des Terpenthinöls von Herrn Dr. Oppermann hatten (Magaz. d. Ph. 34. 154) zu den folgenden Formeln geführt:

Campher	$6 (2 C + 3 H) + O$.
Camphersäure	$5 (2 C + 3 H) + 5 O$.
Künstlicher Campher	$6 (2 C + 3 H) + Chl H$.
Oel aus dem künstlichen Campher	$6 (2 C + 3 H)$.
Terpenthinöl	$10 (2 C + 3 H) + H^2 O$.

Es bedarf kaum mehr als der Ansicht dieser Formeln, um der Idee eines aus $2 C + 3 H$ zusammengesetzten organischen Radikals Entstehung zu geben; aus den Formeln selbst hat aber Hr. Dumas durch eine leichte Veränderung in dem Wasserstoffgehalte, die kaum einem Beobachtungsfehler gleichkommt, eine noch einfachere entwickelt, wodurch die Zusammensetzung der Camphersäure mit der des Camphers in noch gröſsere Uebereinstimmung kam, und er nannte deshalb eine Verbindung von $C^{10} + H^{16}$ Camphogen. Zu der Zeit wo er seine Notiz bekannt gemacht hatte, war von ihm selbst noch keine Analyse unternommen worden; seine Resultate waren rein theoretische Schlüsse, gestützt auf fremde Arbeiten, denn er führt darin das Terpenthinöl als das Hydrat des hypothetischen Camphogens noch auf, was in dem Augenblick als unrichtig sich ergab, wo er das Terpenthinöl später analysirt hatte. Auch sind von Herrn Dumas auſser der Analyse des Camphers keine weiteren Versuche bekannt gemacht worden, wodurch die Existenz eines Camphogen als Basis vieler krystallisirbaren und flüssigen ätherischen Oele außer allen Zweifel gestellt würde, denn die Ab- und Zunahme im Wasserstoffgehalt des Cam-

Digitized by Google

phogens, so wie es sich aus seinen Analysen des Anis- und Pfeffermünzstearoptens herausstellt, scheint eher die Existenz dieses unveränderlichen Radikals zu widerlegen als zu bekräftigen, im Fall man nämlich voraussetzen wollte, daſs die hypothetische Basis des Camphers identisch mit der Base in diesem Stearopten ist.

Wir haben uns um so mehr veranlaſst gesehen, die Analyse des Camphers mit Vorsicht zu wiederholen.

Wir bedienten uns zur Analyse des gewöhnlichen käuflichen Camphers, und zwar eines sehr reinen Stückes, welches aus dem inneren Theil einer gröſseren Masse herausgeschnitten war.

Analyse 1. 0,5775 Substanz gaben 1,670 Kohlensäure und 0,556 Wasser.

Analyse 2. 0,4745 Campher lieferten 1,359 Kohlensäure und 0,452 Wasser.

Anal. 3. 0,432 gaben 1,233 Kohlensäure, 0,409 Wasser.

Die aus den Analysen berechnete Zusammensetzung des Camphers ist:

	Analyse 1.	Analyse 2.	Analyse 3.
Kohlenstoff	79,95	79,19	78,91
Wasserstoff	10,71	10,58	10,51
Sauerstoff	9,34	10,23	10,58
	100,00	100,00	100,00

Den Analysen werden folgende Atome entsprechen:

Atome:				Aus Atomen berechnete Analyse:
Kohlenstoff	10	= 7,6430	=	79,28
Wasserstoff	16	= 0,9968	=	10,34
Sauerstoff	1	= 1,0000	=	10,37
				99,99

Diese Analysen bestätigen die Resultate von Dumas, sie weichen aber um 1 p. c. im Kohlenstoffgehalte von der Analyse desselben Körpers ab, die von Hrn. Prof. Liebig

bekannt gemacht worden ist. Die Ursache der Differenz ist nach demselben in dem Apparate zu suchen, den er damals angewendet hat: bei allen sehr kohlereichen, flüchtigen Substanzen erhält man bei Bestimmungen des Kohlenstoffs aus dem Volum der Kohlensäure einen Fehler, der den Kohlenstoffgehalt vergröſsert, und um so mehr vergröſsert, je kleiner die Menge der Substanz, wegen des groſsen Kohlenstoffgehaltes seyn muſs, die der Apparat anzuwenden erlaubt, denn der Fehler wird dadurch in der Rechnung vervielfacht. Bei Körpern, welche eine kleinere Atomzahl besitzen, hat der Fehler auf die Zusammensetzung keinen Einfluſs. Aus dieser Ursache ist die Analyse des salzsauren Dadyls (künstlichen Camphers) des Herrn Dr. Oppermann, die Analyse de Harnsäure von Dr. Kodweiſs unrichtig geworden. Die Ursache dieses Fehlers scheint darin zu liegen, daſs das poröse Kupferoxyd atmosphärische Luft einsaugt und verdichtet, welche bei der Verbrennung ausgetrieben, das Volumen des erhaltenen Gases vergröſsert, indem das in der engen Röhre erkaltete Kupferoxyd diese Luft oder ein entsprechendes Volum Kohlensäure erst nach längerer Zeit wieder aufnimmt.

Allgemeine Bemerkungen über die Analysen der vorstehenden Oele und Campherarten.

Das Verhalten der flüchtigen Oele in verschiedenen Temperaturen fand Berzelius in einer gewissen Analogie stehend mit den fetten Oelen; er nannte deshalb das durch einen bestimmten Kältegrad ausgeschiedene feste Oel Stearopten und den flüssig bleibenden Theil Eläopten.

Betrachtet man zusammenhängend die in unserer vorliegenden Arbeit aufgeführten Versuche über die flüchtigen Oele, so wird man annehmen können, daſs beide Stoffe, Stearopten und Eläopten schon gebildet in der lebenden Pflanze vorhanden sind. Sie stehen in sehr verschiedenen Verhältnissen zu

by Google

einander; die *Coniferen* und *Aurantiaceen* liefern bekanntlich die reinsten Eläoptene, einige *Laurus* faſt nur Stearopten. Das Verhältniſs, in welchem das Stearopten zum Eläopten in den flüchtigen Oelen steht, läſst sich nicht mit Bestimmtheit angeben. In einer abgewogenen Menge können Beide niemals so von einander geschieden werden, daſs man annehmen könnte, das Eläopten sey vollkommen befreit von Stearopten. Schon die Dämpfe siedenden Alcohols und Wassers werden alles flüchtige Oel mit in die Vorlage überführen, wiewohl der Siedpunkt der verschiedenen Oele ein bei weitem höher liegender ist als der des Wassers und Alcohols. Aus demselben Grunde lassen sich Stearopten und Eläopten nicht durch Destillation von einander trennen. Der Erstarrungspunkt der flüchtigen Oele ist nach der Beschaffenheit eines jeden einzelnen Oels ein verschiedener; einige scheiden schon bei + 10° Stearopten aus und andere bedürfen mehrere Kältegrade. Vergleicht man die Analysen des unveränderten flüchtigen Oels mit denen des ausgeschiedenen Stearoptens, so wird man sogleich wahrnehmen, daſs ersteres mehr Sauerstoff als letzteres enthält, um so reichhaltiger an Sauerstoff müſste aber das Eläopten seyn, könnte man es rein dargestellt der Analyse unterwerfen. Das Rosenöl enthält nach Saussure Sauerstoff; das ausgeschiedene Stearopten ist eine reine Kohlenwasserstoff-Verbindung. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Stearoptene steigt von + 7° bis 175°, der Siedepunkt liegt gewöhnlich höher als 200°, sie zersetzen sich bei dieser Temperatur nicht. In Wasser sind sie nicht, in Alcohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich. Als characteristisch hervortretende Stearoptene führen wir den gewöhnlichen Campher, das Anis- und Fenchel-Stearopten auf; Rosen-, Lavendel-, Pfeffermünz- und Cubeben-Stearopten sind weniger characteristisch unterschieden.

Man hat früher ohne Ausnahme alle krystallinische Stoffe,

welche sich aus flüchtigen Oelen ausgeschieden hatten, Campher genannt. Wir glauben aber für diese Stoffe andere, engere Grenzlinien ziehen zu müssen, und bezeichnen die so eben aufgeführten krystallinische Stoffe mit dem Namen Stearopten, die, welche sich nur durch Einwirkung des Wassers bei einer gewissen Temperatur auf flüchtiges Oel bilden und krystallinisch ausscheiden, nennen wir Hydrate der Oele. Um diese Unterscheidungen zu rechtfertigen, machen wir besonders auf die Bereitungsart des Petersilienhydrats und die Ausscheidung des Asarum- und Terpenthinhydrats aufmerksam. Verschiedene Ansichten über diese Stoffe finden wir angeführt: Berzelius stellt schon den Asarumeampher und mehrere andere verwandte Pflanzenprodukte als eigenthümliche Stoffe unter den Namen *Asar, Helen; Anemon* etc. auf. Der Analyse war es vorbehalten, über diese Körper Aufschluſs zu geben, durch sie muſste ihre Zusammensetzung und somit ihre Bildung und Eigenthümlichkeit dargethan werden. Betrachten wir die Analysen des Terpenthin- und Asarumöls und vergleichen wir sie mit den angestellten Analysen des sogenannten Terpenthincamphers und Asarumeamphers, so wird man nicht mehr zweifelhaft seyn, daſs letztere die Hydrate der Oele sind.

Im äuſseren Ansehen sind die Hydrate den Stearoptenen sehr ähnlich; sie sind löslich und krystallisirbar in Wasser, werden durch Alcohol, flüchtige und fette Oele gelöst, allein nicht alle aus diesen Lösungen krystallisirbar. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 30° und 150°, ihr Siedpunkt steigt bis über 280°. Bei dieser Temperatur zersetzen sie sich zum Theil. In Weingeist aufgelöst, dem Sonnenlichte ausgesetzt, scheiden sie Oel ab. Auſser Asarum-, Petersilien- und Terpenthinhydrat müssen wir noch dahin die sogenannten Alant-Anemonen- und Citronencampher rechnen.

Bis jetzt haben wir nur gesehen, daſs Eläoptene unter den angeführten Verhältnissen sich in Hydrate verwandeln.

Betrachten wir die Versuche Pfaffs, der gewöhnlichen Campher im Papinischen Digestor mit Wasser erhitzte, und fand, daſs das Wasser eine bedeutende Menge aufgelöst enthielt, so könnte man vielleicht annehmen, daſs auch Stearoptene dadurch in Hydrate überführbar seyen.

A N H A N G.

Petroleum, Steinöl, Naphtha

Findet sich am häufigsten in der Nähe von Vulkanen, Steinkohlen- und Thonschiefer-Lagern. Ueber seine Entstehung hat man die verschiedensten Hypothesen aufgestellt. Dumas glaubt aus einer Analogie, welche dieses flüchtige Erdöl mit dem flüssigen, Faraday'schen Kohlenwasserstoff gemein hat, beweisen zu können, daſs es künstlich in der Erde erzeugt wird. Die Naphtha müſste demnach, wie das analoge Oel, durch Compression von brennbarem Gase entstehen.

Die Oele, welche im Handel unter dem Namen *Petroleum* vorkommen, werden nach ihren Fundorten unterschieden. Einige sind röthlich oder braun, andere farblos; sonst ist Geruch und äuſseres Verhalten sich sehr ähnlich. Sie enthalten keinen Sauerstoff. Man unterscheidet besonders 2 Sorten von Petroleum, das von *Miano* und das aus *Persien.*

Steinöl von Miano. Saussure hat es untersucht: es wird nur langsam an der Luft verändert, ohne Harz auszuscheiden. Wird es mit thierischer Kohle behandelt oder mit Wasser destillirt, so verliert es seinen unangenehmen Geruch. Ein Gemisch von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure entzündet es nicht, es wird kaum durch Kochen mit rauchender Salpetersäure verändert. Es absorbirt 2½ Volumen chlorwasserstoffsaures und eben so viel Ammoniak-Gas; es löst Schwefel, Phosphor, Jod in verschiedener Quantität auf.

Alcohol von 0,82 löst bei 12° ein Fünftheil, von 0,84 ein Achttheil, es ist in allen Verhältnissen mit absolutem Alcohol, mit Aether, fetten und flüchtigen Oelen mischbar. Saussure erhielt durch Rectification mit Wasser ein Oel, welches wasserhell und flüssig wie Alcohol war, es siedete bei 85,5, hatte ein specifisches Gewicht von 0,836. Er hat auſserdem gefunden, daſs das Oel, welches man durch Destillation der Naphtha von Gabian und das aus dem Departement Ain erhält, identisch mit dem von Miano ist.

Persisches Steinöl. Es ist ungefärbt; sein specifisches Gewicht ist nach Thomson = 0,753
Martius = 0,851
Martius = 0,814 rectificirtes Oel.

Es siedet bei 160° Cels., wird gefärbt und das Thermometer steigt nach Thomson bis zu 178°.

Unverdorben hat durch Destillation mit Wasser mehrere Oele abgeschieden. Das zuerst überdestillirte Sechstheil war ungefärbt und siedete bei 95° Cels. Die zweite Menge Destillats, ohngefähr die Hälfte des Oels, hatte dieselben Eigenschaften, siedete aber bei 112,5°. Der überdestillirte Rest war gelblich gefärbt und hatte seinen Siedpunkt bei 313°. In der Retorte blieb eine bituminöse Masse zurück. Wir erhielten, so wie Unverdorben durch Destillatien des persischen Steinöls mit Wasser, Oele von verschiedenem Siedpunkte. Wir haben besonders 4 unterschieden.

Nro: 1. Dieses sehr flüchtige Oel ist nur in geringer Menge in der Naphtha enthalten; es ist vollkommen ungefärbt, von aromatischem Geruche, einem specif. Gewichte von 0,749 bei 15°; sein Siedepunkt liegt bei 94°.

Analyse 1. 0,547 Substanz lieferten 1,676 Kohlensäure und 0,698 Wasser.

Analyse 2. 0,5345 Substanz gaben 1,651 Kohlensäure und 0,685 Wasser.

Die aus beiden Analyseu berechnete Zusammensetzung des Oels ist:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	84,70	85,40
Wasserstoff	14,36	14,23
	99,06	99,63

Nro. 2. Nachdem das so eben beschriebene Oel entfernt war, destillirte eine gröſsere Menge, beinahe die Hälfte des zur Untersuchung angewendeten Oels mit gleich viel Wasser über: Es war farblos, ohne Geruch, siedete bei 138°. Für sich destillirt hatte das erste Drittheil einen Siedpunkt von 118°.

Leitete man durch Nro. 1 und 2 trockenes Chlorgas, so wurden Beide zum Theil zersetzt; viel Gas wurde unter Entwicklung von Salzsäure absorbirt, die Oele wurden dickflüssig, terpenthinartig und zeigten einen eigenthümlichen Naphthalin-ähnlichen Geruch. Nahm man diese Operation im Sonnenlichte vor, so war die Absorption von Chlorgas so heftig, daſs sich das Oel von selbst entzündete. Ein ganz eigenthümlicher krystallinischer Körper, den wir auf keine Weise zum Zweitenmal erhalten konnten, hatte sich in einer mit feuchtem Chlorgas angefüllten Flasche und einigen Tropfen des Oeles Nro. 1 im Sonnenlichte gebildet. War es Chlor-Kohlenstoff? war es Naphthalin? — Dasselbe Oel mit Wasser in einer Glasröhre zusammengebracht und in dem Sonnenlichte mit Chlorgas behandelt, gab ein ähnliches Resultat wie Terpenthinöl mit Chlor, es war dickflüssig, von eigenthümlichem Geruch, ohne nach mehreren Wochen Krystalle abzusetzen.

Nro. 3. Von diesem Oele erhielten wir nur eine kleine Quantität; es war farblos, von aromatischem Gernch und siedete bei 187°.

Nro. 4. Der letzte Theil des Petroleums enthielt in der Retorte kein Wasser mehr; es destillirte gelblich gefärbt ohne Wasser über und hatte einen Siedpunkt von 220°. Ueber Aetzkalk rectificirt erhielten wir es ziemlich entfärbt. Der

zuerst überdestillirte Theil siedete bei 215°. Sein specifisches Gewicht ist 0,849.

Analyse. 0,458 Oel lieferten 1,453 Kohlensäure und 0,539 Wasser. Die aus der Analyse berechnete Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff	87,70 *)
Wasserstoff	13,00
	100,70

Steinkohlenöl.

Das Oel, mit welchem wir einige Versuche anstellten, war rothbraun gefärbt, durch aufgelöstes Naphthalin dickflüsaig, von sehr durchdringendem Geruch. Es hatte sich schon zum Theil Naphthalin ausgeschieden, dessen Quantität bedeutend vermehrt wurde, als man das Oel einer Temperatur von — 10° Cels. aussetzte. Der flüssige Theil wurde nun von dem festen durch Filtration getrennt, das Oel mehrmals mit Wasser destillirt, wobei sich jedesmal Naphthalin in der abgekühlten gläsernen Röhre des Destillirapparates, als eine weiſse krystallinische Masse abgeschieden hatte. Auch durch Erkälten des Destillates in einer Kälte-Mischung wurde jedesmal Naphthalin ausgeschieden. Auf diese Weise erhielten wir ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, was bei weitem nicht so flüchtig war als das, was man beschrieben findet. Durch Chlorcalcium wurde alles anhängende Wasser

*) Die verschiedenen Analysen, welche man über Petroleum angestellt hat, sind:

	Specif. Gewicht.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Steinöl von Amiano.				
Saussure . .	0,836	88,02	11,98	
Persisches Steinöl.				
Thomson . .	0,753	82,2	14,2	
Ure	—	83,04	12,31	4,65
Herrmann .	0,76	88,5	11,5	
Dumas . . .	—	86,4	12,7	
B. et S. Nro. 1	0,749	84,70	14,36	
B. et S. Nro. 4	0,849	87,70	13,00	

entfernt. Nach den Analysen des so gereinigten Oeles berechnete sich jedesmal ein Verlust von 2 Procent; wir rectificirten es deshalb mehrmals über frisch ausgeglühtes Kalkhydrat und unterwarfen es nochmals der Analyse. Der Siedepunkt dieses Oels variirte von 150° — 180°, dasjenige was wir analysirten, kam bei 28″ B. bei 160° ins Sieden, und besaſs ein spec. Gewicht von 0,911 bei 18° C.

Analyse 1. 0,369 Substanz lieferten 1,186 Kohlensäure und 0,304 Wasser.

Analyse 2. 0,526 Oel gaben 1,700 Kohlensäure und 0,427 Wasser. Die berechneten Analysen liefern:

	Analyse 1.	Analyse 2.
Kohlenstoff	88,94	89,36
Wasserstoff	9,15	9,00
	98,09	98,36

Ohne Zweifel wird man das Steinkohlenöl als eine Kohlenwasserstoff-Verbindung ansehen müssen, wiewohl es durch diese Analysen nicht bestimmt bewiesen werden kann. Da die vielen Analysen mit der gröſsten Genauigkeit angestellt waren, so muſste man wohl auf den Gedanken kommen, daſs das Oel noch nicht vollkommen von Unreinigkeit befreit sey, wir vermutheten deshalb, es könne wohl etwas Ammoniak enthalten, welches als gewöhnlicher Begleiter diesem Oele beigemischt ist. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure suchten wir es von Ammoniak zu befreien. Die verdünnte Säure zersetzte aber zum Theil das Oel in der Weise, daſs sich eine röthliche Flüssigkeit bildete, der unangenehme Geruch des Oeles war verschwunden, ein ätherähnlicher war an seine Stelle getreten. Leider besaſsen wir kein unzersetztes Oel mehr, um auf eine andere Art das Ammoniak davon entfernen und es alsdann nochmals der Analyse unterwerfen zu können.

Eine kleine Quantität dieses Oels mit verdünnter Schwe-

felsäure zusammengebracht, bildete eine bräunliche Flüssigkeit, die mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, mit Wasser verdünnt und filtrirt, mit Schwefelsäure einen weiſsen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt gab. Die Bildung von doppelt kohlensaurem Baryt wurde durch Kochen des neugebildeten Barytsalzes verhindert. Es könnte sich, aus diesen Versuchen geschlossen, eine der Naphthalinschwefelsäure analoge Säure, Steinkohlenölschwefelsäure, gebildet haben. Noch mehrere Versuche müssen die Existenz der neuen Säure bestätigen.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Einiges über Folia Sennae, besonders über Folia Senna d'Aleppo

von

Fried. Bassermann aus Mannheim.

Seit mehreren Jahren kommt eine Sorte *Folia Sennae* unter dem Namen *d'Aleppo* in den Handel, die sich durch ihre Wohlfeilheit schon ziemliche Gunst erworben hat, durch ihre Verschiedenheit von den bisher bekannten Sorten aber wohl eine nähere Prüfung verdiente, ehe man sie zum medizinischen Gebrauche zulieſse.

Ich finde sie noch in keinem der bekannteren Handbücher aufgezählt und halte es daher für meine Pflicht, hiemit darauf aufmerksam zu machen.

Die *Folia Sennae d'Aleppo* kommen von der Insel *Cypro* aus nach Triest, und zwar in zweierlei Sorten:

I. Die eine Sorte besteht aus Blättern von lanzettförmiger Gestalt, am Ende mit der gewöhnlichen Stachelspitze versehen, auf der unteren Seite kurz behaart, mit erhabener Mittelrippe und Adern — kurz das Blatt trägt alle Merkmale der *Cassia lanceolata*, mit folgenden Verschiedenheiten:

a) Es ist meistens länger, gleichsam ein Mittelding zwischen lanceolata und elongata, ohne jedoch die bloſse Papierdicke der letzteren zu haben, da sie im Gegentheil eher noch etwas stärker als die lanceolata ist.

b) Seine Farbe ist auf der oberen Seite mehr ins Gelbe, auf der unteren mehr ins Graue übergehend, gleichsam welk und abgestanden.

c) Es hat nur einen schwach krautartigen Geruch und keine Spur des eigenthümlichen der Senna. (Man will den Geruch auch mit dem einer Oelfarbe vergleichen, was ich indessen gar nicht finden kann.)

d) Sein Geschmack ist wohl sennaartig, jedoch krautartiger und herber und entbehrt namentlich das eigenthümlich Süſslich-Schleimige der lanceolata.

e) Die Blätter sind auf der unteren Seite gar nicht oder nur selten und dann nur an den beiden Seiten der Mittelrippe behaart.

Diesen lanzettförmigen Blättern sind nur sehr wenige andere beigemengt, die der obovata in allem, nur nicht im Geruche gleichkommen. Auch finde ich in der Aleppo-Senna dieselbe gelbe, dunkelgeaderte Blüthe wie in der Alexandriner und Tripolitaner, die gewöhnlichen Stengel, Bälglein, aber keine Blätter von Cynanchum Argel.

II. Die andere Sorte besteht aus verkehrt-eiförmigen, fast herzförmigen, oben mit kurzer Stachelspitze versehenen, unten fast keilförmigen Blättern, die sich von der Cassia obovata (oder nach Dulk *obtusata*) nur

a) Durch welkere Farbe,
b) Mangel des eigenthümlichen Senna-Geruchs und
c) Mangel des eigenthümlichen Geschmacks und
d) der Behaarung auf der Unterfläche

unterscheidet. Auch in ihr findet sich kein Cynanchum Argel.

Diese beiden Sorten, zusammen unter dem Namen Aleppo-Senna begriffen, sind für den einigermaaſsen Aufmerksamen gar nicht mit den andern Sorten zu verwechseln. Schon der erste Anblick läſst an der eigenthümlichen Farbe eine besondere Sorte erkennen. Auffallend ist dann zunächst der fehlende Senna-Geruch, und die Verschiedenheit des Geschmacks ist auch nicht schwer zu miſskennen. Ferner führet sie weniger Staub als die Alexandriner u. Tripolitaner.

Darum ist es mir sehr räthselhaft, wie diese Senna-Sorte schon seit mehreren Jahren in Deutschland Absatz findet, da man von unsern jetzt meistens gebildeten Apothekern doch beobachtende Kenntniſs genug voraussetzen kann, um diese Verschiedenheiten zu bemerken, und ihnen so viel Gewissenhaftigkeit zutrauen muſs, um nicht mit Wissen einem der wichtigsten Arzneimittel ein anderes unterzuschieben, das schwerlich dieselbe Wirksamkeit haben mögte. — Schwieriger ist die Entdeckung freilich, wann diese Aleppo-Senna den anderen Sorten beigemengt wird und darum wird es für den Pharmaceuten immer nöthiger, sich nicht durch wohlfeile Preise verführen zu lassen.

Ich bin versucht, diese Aleppo-Senna für von denselben Pflanzen kommend zu halten, aus denen die Alexandriner zusammengesetzt ist (mit Ausnahme von Cynanchum Argel),

Digitized by Google

so, daſs nur der verschiedene Standort die angegebenen Verschiedenheiten hervorbringt. Ihre Verpackungs-Art ist in unregelmäſsigen Ballen, während Alexandriner und Tripolitaner, jede immer in ihrer eigenthümlichen Emballage vorkommt. Ihre Ausfuhr über Cypro läſst vermuthen, daſs sie zwischen Haleb und Damask wächst. Dennoch läſst sich immer schwer denken, daſs dieser Einfluſs des Standorts so bedeutend sey, um dem Blatte allen Geruch und auch das Wesentliche des Geschmacks zu rauben. Selbst wenn wir annehmen, daſs die Blätter älter zu uns kommen als die der Alexandriner und Tripolitaner, was auch die welkere Farbe anzudeuten scheint, so sind wir noch nicht ganz befriedigt.

Nach allem diesem scheint mir jedenfalls diese Senna-Sorte einer genauern pathologischen und chemischen Prüfung werth (zu welcher letzteren es mir an Muſse gebricht), ehe man sie zum pharmaceutischen Gebrauche zuläſst, und mir genügt es, hiemit blos darauf aufmerksam gemacht zu haben.

Bei meinen Beobachtungen der Tripolitaner Senna finde ich die gewöhnlichen Angaben nicht bestätigt. Nämlich meistens nimmt man an, sie sey wie die Alexandriner, ein Gemenge von Cassia lanceolata, obovata und Cynanchum Argel. Ich habe hier; in Triest, zur Beobachtung reichliche Gelegenheit und kann dies durchaus nicht finden, sondern die Tripolitaner Senna als nur aus einer einzigen Species bestehend betrachten, nämlich aus den Blättern der Cassia lanceolata. Diese sind stark gebrochen, mit vielen Stielen und dem eigenthümlichen Wüstenstaub gemengt, wie überhaupt alle aus der Barbarei kommenden Artikel mit sehr wenig Sorgfalt behandelt sind. Daſs die Tripol. Senna früher in anderer Zusammensetzung vorgekommen sey, läſst sich bei der Handlungsweise der Barbaresken nicht wohl vermuthen, und ich weiſs mir daher die gewöhnliche Beschreibung in

den Handbüchern nicht zu erklären. — Ich lege auf diese Beobachtung um so mehr Werth, als man gewöhnlich die Cassia lanceolata für die Wirksamste hält, und der minder starke Geruch der Tripol. Senna darf uns nicht veranlassen, sie für geringer als die Alexand. zu halten, da wir wissen, daſs diese letztere viel Cyan. Argel beigemengt enthält, welches bekanntlich an Geruch und Geschmack sehr reich ist.

Nicht uninteressant ist es ferner, daſs man seit ohngefähr 2 Jahren in Aegypten anfängt, die Alexand. Senna in reinerem Zustande als bisher zu versenden. Von Cairo nämlich kommt jetzt eine Senna, die fast ganz aus Cassia obovata besteht, von schönem groſsem ganzem Blatt, mit sehr wenig lanceolata gemengt und ohne alles Cynanchum Argel.

Dagegen kommt die andere Sorte, aus der Cassia lanceolata bestehend, auch um so reiner vor. Ich finde ihr fast gar keine obovata beigemengt und auch weniger Cynanchum Argel.

Es ist erfreulich zu sehen, wie man in Aegypten auf botanische Unterschiede Rücksicht zu nehmen anfängt, während man früher alles unter einander mengte. — Es wäre wichtig, auf pathologischem Wege auszumitteln, ob die Cassia obovata dieselbe Wirkung hat, wie die Cassia lanceolata, da erstere fast um die Hälfte wohlfeiler ist.

Einiges Andere nicht uninteressante Beobachtete, so wie einige Berichtigungen der gewöhnlichen Angaben über die Erzeugungsländer verschiedener Artikel behalte ich mir auf später vor, wie ich überhaupt nächstens in London und nach einem Jahre als in Mannheim etablirter Droguist manche neue Erfahrungen zu sammeln und mitzutheilen gedenke.

Triest, Juni 1833.

Ueber eine mir unter dem Namen *China regia falsa* zugekommene Chinarinde.

Die erhaltene Rinde zeigte im Allgemeinen eine sehr groſse Aehnlichkeit mit der ächten Königsrinde, so daſs man sie nur bei einer genauen Betrachtung davon unterscheiden konnte. Bei dem Vergleichen mit mehreren Sorten der gelben Chinarinden ergab sich ebenfalls, daſs diese falsche Rinde der Königsrinde näher steht als diesen. Das erhaltene Stück war ungefähr 7 Zoll lang, 1½ Zoll breit und drei Linien dick und etwas rinnenförmig gebogen. Die äuſsere Seite zeigte ein mit flachen Langsrunzeln und entfernten schmalen Querrissen bezeichnete Oberfläche; die bräunliche Rostfarbe ist hie und da durch dünne weiſse Flecken verändert. Die Borke hängt dem Baste fest an und ist eben so dick als dieser oder dicker, rothbraun wie bei der Königsrinde, doch etwas heller. Der Bast ist dicht feinfaserig, zimmtfarbig, wie auch die innere Seite, diese Farbe ist etwas dunkler und minder gelb als bei der Königsrinde. Der Geschmack ist schwach bitter, das specifische Gewicht das einer leichten Chinasorte. Das warm bereitete Infusum war bräunlich gelb, aber ganz klar und schwach bitterlich. Mit Leim entstand darin eine schwache Trübung, mit Gallustinctur ein starker Niederschlag; eben so bildete sich ein Niederschlag mit Brechweinstein und oxalsaurem Ammonium; mit salzsaurem Eisenoxyd entstand eine grüne Färbung und olivenfarbener Niederschlag. Da sich auf diese Weise eine groſse Analogie mit den ächten Chinarinden zeigte, so wurde eine halbe Unze der Rinde so behandelt, wie die Pr. Pharmacopoe zu der Darstellung des Chinins vorschreibt. Der durch den Kalk erhaltene Niederschlag war röthlich-braun; er wurde mit Weingeist von 90 p. c. digerirt und lieferte nach dem Ver-

dunsten eine fast ganz weiſse aus schön sternförmig gruppirten Krystallen bestehende Substanz, welche mit Weingeist abgewaschen, ganz vollkommen weiſs wurde; das Gewicht derselben betrug 4 Gran. Bei der Prüfung ergab sich, daſs diese Substanz aus Cinchonin, mit sehr wenig Chinin vermischt, bestand. In dieser Hinsicht stimmt also unsere Rinde mit einer gewöhnlichen Sorte der *China fusca*, oder wegen des schwachen Chiningehalts mit einer bessern *China flava dura* überein. Bei der Untersuchung dieser Krystalle fiel uns das auffallend verschiedene Verhalten des Cinchonins und das des Chinins bei der Sublimation sehr auf, und wir glauben, daſs dieses als unterscheidendes Kennzeichen beider Alcaloide von den Autoren nicht genug hervorgehoben wurde. Das Cinchonin sublimirt bei geringer Erhitzung leicht als ein dicker weiſser Dunst, der sich in der Vorlage zu einem weiſsen flockigen Sublimat verdichtet, welcher einer aufsteigenden *Lana philosophica* vollkommen ähnlich sieht. Dabei verbreitet sich ein nicht unangenehmer aromatischer Geruch und das Cinchonin scheint unverändert. Bei sehr sorgfältiger Sublimation kann ohne Zweifel alles Cinchonin in weiſsen Flocken aufgetrieben werden. — Ganz anders verhält sich das Chinin. Die aufsteigenden weiſsen Dämpfe verdichten sich an den Wänden der Vorlage zu einem gleichförmigen Ueberzug ohne alle Flocken; die Zersetzung tritt bald mit dem eigenthümlichen unangenehmen brandigen Geruche ein, und es bildet sich eine kohlige schwarze Substanz.

Es ist uns hierbei eine groſse Aehnlichkeit unserer Rinde mit der von Herrn Schweinsberg im 33. Bande des Repert. der Pharm. beschriebenen, aufgefallen, so daſs wir dieselbe Rinde geprüft zu haben annehmen mochten, wenn nicht Herr Schweinsberg ausdrücklich bemerkte, daſs er kein Chinin (wahrscheinlich also auch kein Cinchonin) in seiner Rinde gefunden hatte, und sie deshalb für eine aus-

gekochte Chinarinde erklärt. — Die von uns hier beschriebene Chinarinde gehört zu den Sorten der *China flava dura* und ist nur durch die dunklere Farbe mehr geeignet, der *China regia* untergemischt oder gar für sie gegeben zu werden. So lange also die gleich-heilsame Wirksamkeit des Cinchonins noch nicht so wie die des Chinins erwiesen ist, müssen diese gelben Chinarinden der Königsrinde nachstehen und von ihr sorgfältig gesondert werden.

Bonn, April 1833. Nees v. Esenbeck.

Die Paraguatan oder Paraguata, eine färbende Chinarinde vom Orinocko.

(Auszug aus dem Journal de Pharmacie, XIX. 199)

Unter diesem Namen hat Virey eine Rinde erhalten, die mit gewissen dicken rothen Chinarinden Aehnlichkeit hat. Sie ist 3 Linien bis ½ Zoll dick; die Epidermis aschgrau, oder weiſslicht: die eigentliche Rinde ist auſsen roth, die Innenfläche dunkelrothbraun, wenig oder kaum faserig; auf dem körnigten Bruch zeigen sich zwei verschiedene Lagen, von denen die innere stets gefärbter ist, ohne anscheinende Harzschicht; sie riecht fast gar nicht, nur in Massen zeigt sie einen schwachen Chinageruch; sie schmeckt bitter, aber bei weitem nicht so stark wie die wahren Chinarinden. Sie läſst sich leicht pulvern.

Unter dem Namen *Paraguata* hatte Virey diese Rinde von Cadiz erhalten, wohin sie von Chili und von den Gegenden am Orinocko gekommen war. Nach v. Humboldt und Bonpland erhielt man sie aus den wärmsten Missionen an diesem Fluſs, zwischen Encaramada und Carichana, wo sie unter der Benennung *Paraguaiun* bekannt ist, und als

Farbestoff zu einem wenig glänzenden aber soliden Roth benutzt wird.

Der Strauch, von welchem diese Rinde kömmt, wird 20 Fuſs hoch; er ist eine der Gattung Cinchona nahe stehende Rubiacee, welche zur Gattung Macrocnemum gehört, M. tinctorium. Decandolle hat sie zu seiner Gattung Condaminea (tinctoria) gebracht, und schreibt ihr Staubfäden zu, die kürzer sind als die Röhre der trichterförmigen Corolle, wie bei den guten Chinaarten; Bonpland sagt aber Stamina exserta, wie bei Exostemma. Die Samen, welche Bonpland unbekannt blieben, sind nicht geflügelt, sondern keilförmig und klein. Zweige und Blätter sind gegenüberstehend, letztere 5 Zoll lang und 2 Zoll breit, mit hinfälligen Stipulis. Die Zweige sind vierkantig, glatt; der Kelch ist glockenförmig, fünfzähnig, die Corolle weiſs, trichterförmig, fünftheilig; der Griffel, welcher eine zweitheilige Narbe trägt, übertrifft die Staubfäden nicht an Länge.

Die körnigte Textur, die dicke, die dunkle Farbe dieser Rinde mit ihrer glatten und aschgrauen Epidermis sind also Charactere, die die Rinden von Macrocnemum bezeichnen, und wodurch die wahren Chinarinden sich unterscheiden.

Die Paraguatan-Rinde scheint nicht allein als Färbemittel nützlich zu seyn, sondern, obgleich weniger bitter als die wahren Chinarinden, dürfte sie dieselben doch als äuſserliches antiseptisches Mittel ersetzen können Auch ist es nicht unmöglich, daſs man die dicken Chinarinden, denen sie auf den ersten Anblick ähnlich sieht, damit verfälschen wird.

O Henry hat mit einer kleinen Quantität Paraguatan, die ihm zu Gebote stand, einige chemische Versuche unternommen, um zu sehen, ob diese Rinde auch diejenigen Stoffe enthalte, welche die wahren Cinchonen characterisiren, da die Gattung Macrocnemum der Gattung Cinchona

sehr nahe steht. Es lieſs sich indessen weder Chinin noch Cinchonin darin auffinden, sondern nur rothfärbende Substanzen, dem Chinaroth analog eine eigenthümliche harzige gelbe Materie und einige andere unwichtigere Bestandtheile.

Der innere dunklere Theil, bemerkt Virey, liefert für die Färberei eine Art Chinaroth, das, wie bei den übrigen Rubiaceen, die Rolle einer Säure übernimmt, welches ein Familiencharacter dieser Gewächse ist.

Bemerkungen über mehrere Arten von Lavendel

von

Professor Dierbach.

Die Gattung *Lavandula* gehört in die natürliche Familie der *Labiaten* oder *Lippenblumen* und in die *Didynamia Gymnospermia* des Linneischen Systems; sie ist nicht sehr reich an Arten, aber diese leben öfters als gesellschaftliche Pflanzen und überziehen daher in ihrem Vaterlande oft mehrere Meilen lange Strecken in zahlloser Menge. Sie sind auf der Erde nicht sehr zerstreut und beschränken sich vielmehr auf einen verhältniſsmäſsig kleinen Raum, der in der gemäſsigten Zone der nördlichen Erdhälfte liegt. Die Tropenländer besitzen so wenig eine Lavandula als man solche in den Polarzonen findet, es giebt keinen Lavendel in ganz Amerika, keinen in Neu-Holland, er mangelt auf der ganzen südlichen Hälfte der Erde. Die wahre Heimath dieser zierlichen und beliebten Gewächse ist in den Ländern zu suchen, welche das Mittelländische Meer bespült, also in einigen Gegenden von Asien, im nördlichen Afrika und im südlichen, wärmeren Europa; besonders ist Spanien ein wah-

res Lavendelland, wo mehrere Arten trockne und sonnige Stellen überziehen, wie bei uns die Erica vulgaris. (Link Bemerkungen auf einer Reise durch Frankreich, Spanien und Portugal, Bd. I. p. 85.) Diesseits der Alpen wächst keine Lavandula wild; sie gedeihen am besten in dem Klima, das den Oliven, den Citronen und Pomeranzen behagt, und wo überhaupt jene Gewächse am besten fortkommen, die man mit dem Namen der Südfrüchte zu belegen pflegt.

Gleich vielen andern Gewächsen aus der natürlichen Gruppe der Labiaten zeichnen sich die Lavendel-Arten durch Wohlgeruch aus, den sie dem Dasein des ätherischen Oeles verdanken. Dieses hat seinen Sitz in allen Theilen dieser Gewachse, aber was doch eben nicht am häufigsten vorkommt, bei mehreren und zwar bei den gemeinsten Arten vorzugsweise in den Blumen. Es ist in eigenthümlichen Gefäſsen enthalten, die äuſserst klein sind und in zahlloser Menge dicht neben einander liegen. Die Lavendel-Arten riechen nicht nur sehr stark, sondern ihr Geruch ist auch besonders dauerhaft, so daſs auch der getrocknete Lavendel, wenn er nur einigermaaſsen sorgfällig aufbewahrt wird, viele Jahre lang seinen Wohlgeruch behält. Bei jenen Lavendel-Species, die nicht sehr stark riechen, sind jene eigenen Gefäſse zwar gröſser, aber sie liegen weiter von einander entfernt. Immerhin aber überzieht ein dichtes Zellengewebe die Oelbläschen und diesem Umstande, wodurch die schnelle Verdunstung gehindert wird, muſs man die Dauerhaftigkeit des Lavendelgeruches zuschreiben. In dem Lavendelöl setzen sich nach der Bemerkung von Proust öfters campherähnliche Krystalle ab, ein Umstand den man auch bei einigen andern ätherischen Oelen, die aus Labiaten erhalten wurden, bemerkt.

Nicht blos ätherisch-ölige aromatische Pflanzen sind die Lavendel-Arten, sondern sie enthalten zugleich auch noch

einen nicht geringen Antheil von bittern Stoffen, dieſs ist um so mehr zu erinnern, als man darauf in neuern Zeiten wenig zu achten scheint. Kaut man gemeine Lavendel-Blätter, so bemerkt man allerdings zuerst das scharf aromatische Princip, aber hinterher wird man zugleich auch die starke und angenehme Bitterkeit nicht verkennen. Dies sollten insbesondere die praktischen Aerzte nicht übersehen, denn der Lavendel, zumal seine Blätter werden jetzt zum innerlichen Gebrauche durchaus nicht mehr angewendet, da sie doch ein eben so brauchbares als liebliches aromatisches Bittermittel, deren die Materia medica als einheimische Mittel eben nicht sehr viele aufzuweisen hat, abgehen würden.

Die meisten Lavendel - Species kommen in mehreren Ländern zugleich vor, nur allein Afrika besitzt einige Arten, die ihm eigenthümlich sind, was von Asien nicht gesagt werden kann, wo sie überhaupt im Ganzen nicht zahlreich vorkommen Da demnach Europa und Afrika am reichlichsten diese wohlriechenden Gewächse beherbergen, so lassen sie sich zuvörderst in zwei Hauptgruppen bringen, in welche die einzelnen Arten nach jenen Ländern benannt sind, in welchen sie am reichlichsten oder ausschlieſslich wachsen.

I. Europäische Lavendel-Arten.

Es sind deren kaum mehr als acht Species, von denen die meisten auch in Afrika, weniger in Asien vorkommen, und vielleicht keine einzige sich blos auf Europa beschränkt. Es sind die nachstehenden.

1. *Der griechische Lavendel,* Lavandula Stoechas L., auch Schopflavendel genannt, ein kleiner Strauch, dessen Beschreibung man in den Handbüchern der pharmaceutischen Pflanzenkunde findet; er wächst im nördlichen Griechenland und ist nach Sibthorp auf den Inseln des griechischen Archipels gemein. Er zeichnet sich durch seine schön blauen

Schopfblätter, durch die blauen Bracteen und durch die dunkelpurpurfarbenen Blümchen auch für das Auge vortheilhaft aus. Sehr häufig wächst diese Art auch in Afrika, um Aleppo, in Spanien und Portugal, an den Seeküsten der Provence und besonders auf den Hierischen Inseln bei Toulon, die ehemals die Stöchas-Inseln hieſsen und welchen Standort schon Dioscorides anmerkt. Die alten griechischen und römischen Aerzte benutzten diese Art vielfältig und brauchten sie besonders in solchen Fällen, wo auch der Hyssop angewendet zu werden pflegte, ja noch bis auf den heutigen Tag findet man die Blumen dieses Gewächses an manchen Orten in den Officinen unter dem Namen *Stoechas* oder *Stichas arabica*; obgleich nämlich diese Pflanze im ganzen südlichen Europa wild wächst, so lieſs man sie doch in Arabien zum officinellen Gebrauche sammeln, von wo sie über Kairo nach Alexandrien gebracht und dann über Venedig in ganz Europa verbreitet wurde. Der arabische Stöchas soll durch ganz auſserordentlichen Wohlgeruch sich auszeichnen, aber auch schon im südlichen Frankreich zeigt diese Pflanze einen starken aromatischen Geruch, der selbst den des gemeinen Lavendels übertrifft und zugleich einen stark bittern Geschmack. Die Blumen dieses griechischen Lavendels machten einen Bestandtheil des Theriaks und Mithridats aus, und gewiſs mit Unrecht ist diese kräftige Arzneipflanze der Vergessenheit übergeben worden.

Es gibt übrigens 2 Haupt-Varietäten dieses Gewächses.

α. *brachystachya* (Ging.) spicis brevioribus tetragonis, coma rara; foliis angustis.

β. *macrostachya* (de Ging) spicis crassioribus octogonis, coma speciosa, foliis latioribus. *)

*) Sehr bedaure ich, daſs mir folgende vielfach gerühmte Schrift bei dieser Arbeit nicht zu Gebot stand. Histoire naturelle des Lavandes, par le baron Frédéric de Gingins Lassaraz. Genève 1826. 8. avec figures en 4.

2. *Portugiesischer oder grüner Lavendel.* Lavandula viridis Heritier, eine in Portugal aber auch in Madera einheimische, der vorigen nahe verwandte Art, die sich aber doch sehr leicht von derselben unterscheiden läſst, sie hat nämlich langgestielte Blumenähren, breitere filzige grüne (nicht aschgraue) Blätter, grüne Schopfblätter und weiſse Corollen. In Hinsicht der Kräfte und übrigen Eigenschaften kommt sie ohne Zweifel mit der vorigen überein.

3. *Rother spanischer Schopf-Lavendel.* Lavandula pedunculata Cavanilles. Eine in Spanien, aber auch anderwärts im südlichen Europa vorkommende Art, die ebenfalls dem griechischen Lavendel sehr nahe steht, dessen Blumenähren jedoch fast sitzend sind, während sie bei dem spanischen Schopflavendel auf langen Stielen stehen; bei dem ersteren ist der Kelch kürzer als die Corollenröhre, bei dem letzten sind beide Theile von gleicher Länge. Vielleicht lieſse sich diese Pflanze als Varietät zu Lavandula Stoechas bringen.

4. *Krauser spanischer Schopflavendel.* Lavandula dentata. L. Eine von dem berühmten Clusius zuerst auf dem Gebirge Calpe in Spanien entdeckte und unter dem Namen *Stoechas crispo folio* beschriebene Art; auch sie hat mit dem griechischen Lavendel mehr Aehnlichkeit, sie wird so groſs wie dieser und hat brüchige holzige dünne viereckige Zweige; die Blätter sind schmal linienförmig, am Rande gezähnt und haben ein krauses Ansehen, oben sind sie grün, unten weiſs und von aromatisch bitterm Geschmacke. An den Enden der Zweige stehen die Blumenähren auf langen Stielen. Diese Aehren sind dünner und schmäler als bei dem officinellen Schopflavendel und gleichen mehr denen der Lavandula spica, sie sind mit Bracteen und mit kleinen Schopfblättern besetzt; die Corollen selbst aber haben eine purpurrothe Farbe.

Schon Clusius war der Meinung, daſs dieser krause Lavendel mit der Stoechas gleiche Heilkräfte besitzen möge.

5. *Blauer spanischer Lavendel.* Lavandula multifida. L. Eine ebenfalls von Clusius entdeckte sehr ausgezeichnete Species, die sich von allen europäischen Lavendel-Arten auf den ersten Blick durch die doppelt gefiederten Blätter (folia bipinnatifida) unterscheidet. Clusius fand sie im Februar blühend auf einem Hügel bei Malaga und später in Murcia; sie hat ellenhohe viereckige behaarte Stengel, vieltheilige mannichfaltig eingeschnittene Blätter, die mit einem grauen Filze überzogen sind, einen scharfen Geschmack und angenehmen Geruch haben. Die Blumenähren gleichen denen der Lavandula Spica; die Corollen sind blau und von lieblichem Geruche, der jedoch schwächer ist als bei dem gewöhnlichen Lavendel der Apotheker.

6. *Italienischer Lavendel.* Lavandula Spica Dec. Nardus italica der alten Botaniker. Die Synonymie dieser Pflanze, die man sonst gewöhnlich mit der folgenden zu verbinden pflegte, kann auf folgende Weise dargestellt werden:

Synonyma Veterum. Beiträge zu Deutschlands Flora 3. p. 68.
Lavandula Spica Decand. Flore franc. 5. p. 397.
L. latifolia Ehr. Vill.
L. Spica β latifolia Linn.
L. vulgaris β latifolia Lamark.

Sie unterscheidet sich von der folgenden, der sie sehr ähnlich ist, durch ihre nach vorn zu breitern fast spatelförmige Blätter, durch ihre nur sehr wenig behaarte Kelche, durch die unterbrochene Aehre d. h. deren Quirle mehr oder weniger von einander abstehen und durch die schmalen linienförmigen fast borstenartige Bracteen. Es gibt davon mehrere Varietäten, mit ästigem Stengel, so wie insbesondere mit breit und schmal spatelförmigen Blättern.

Nach v. Schlechtendal wächst sie an trocknen und sonnigen Orten der Ebenen von Südeuropa und Nordafrika

zwischen dem 37sten und 44sten Grade nördlicher Breite. In Frankreich ist sie seltner als die folgende nnd kommt nur an geschützten Orten, wo anch die Cultur des Oelbaums betrieben werden kann, vor.

Die Blumen haben einen äuſserst starken penetranten Geruch, so zwar daſs die Apotheker der vorigen Jahrhunderte sie in den Officinen nicht duldeten, damit, wie sie sagten, dadurch der Geruch der kostbaren exotischen Droguen, des Zibeths, der Ambra nnd des Biesams dadurch nicht leide, aber dieser Geruch ist darum doch weniger fein und lieblich als der des französischen Lavendels. Nach Cartheuser liefert ein Civilpfund des italischen Lavendels fünf Drachmen ätherischen Oeles, während man von einer gleichen Menge des französischen nur zwei Drachmen erhält, auch soll ersteres specifisch schwerer seyn und kräftiger wirken.

Auf diese Art soll das Oleum Spicae der Apotheker bereitet werden: zwar einzig von den Hirten und Schäfern in Languedoc und Provence anf freiem Felde: Sie bringen es in ledernen Schlänchen nach den nahen Städten, von wo es in 60 — 80 Pfund haltenden, dünnen, kupfernen, länglich viereckigen Flaschen mit abgerundeten Ecken (estagnons) das Pfund zu 12 — 15 Sous verführt wird. Es soll in reinem Zustande ungemein flüchtig, jedoch nicht von dem angenehmsten Geruche seyn, eine gelbliche Farbe haben und gereinigt ein specif. Gewicht von 0,877 besitzen, nach einer andern Angabe 0,898, und beim Verdunsten den vierten Theil seines Gewichts an Campher absetzen. *Das Spiköl*, so wie es bei uns in den Apotheken vorkommt, ist offenbar nichts anderes als Olenm Terbinthinae, dem man etwas Lavendelöl beigemischt hat; nach Virey wird es durch eine Infusion der Blnmenähren mit einem fixen Oele bereitet, was aber, wie es scheint, nicht zn uns kommt; dagegen dürfte das Oleum Lavendulae der dentschen Officinen, das von

Materialisten bezogen wird, nichts anderes als jenes Spiköl der Hirten seyn, und das wahre wohlriechende Lavendelöl selten vorkommen.

7. *Französischer Lavendel.* Lavandula vera Dec., mit Recht so genannt, da die alten Botaniker gerade diese Form vorzugsweise Lavandula hieſsen, und zwar wie man sagt darum, weil sie sich ihrer des Wohlgeruchs wegen zu Waschungen und Bädern (lavacra) bedienten und in die Wäsche (lavandria) legten. In botanischer Hinsicht ist sie folgendermaſsen näher zu bestimmen.

Synonyma Veterum. Beiträge zu Deutschlands Flora 3. p. 68.
Lavandula vera Dec. Flore franc. 5. p. 398.
L. angustifolia Ehrh. Vill.
L. Spica var. angustifolia L.
L. vulgaris var. angustifolia Lam.
L. officinalis Chaix.

Sie unterscheidet sich von der vorigen Art, durch ihre schmalen lanzettförmigen oder fast linienförmigen Blätter, die nach vorn nicht breiter sind, durch ihre eiförmigen mit einem dichten Filze überzogenen Kelche, durch die mehr aus nahe beisammen stehenden Quirlen gebildete Aehre und hauptsächlich durch die breiten herzförmigen zugespitzten trocknen Bracteen. Auch von dieser Art gibt es mehrere Varietäten mit schmälern und breitern Blättern, mit blauen und weiſsen Corollen. Ihre Kelche sind blau und die Samen nicht gestreift. Nach v. Schlechtendal wächst sie auf unfruchtbaren Hügeln und Abhängen im mittäglichen Europa und in Nordafrika, zwischen dem 40sten und 46sten Grad N. Br. in Südfrankreich, Oberitalien, Corsika, in der Schweiz und am Atlas, sie wird häufig in Gärten gezogen bis zum 57sten und bis zum 14ten Grad N. Br.

Im südlichen Frankreich ist diese Species die gemeinste

und kommt schon bei Lyon vor, in der Schweiz aber ist sie kaum eigentlich wild, wie dies aus den Bemerkungen des Herrn Gaudin in der Flora Helvetica hervorgeht, übrigens ist sie allerdings härter und hält mehr Kälte aus als der italische Lavendel.

Ihre Blumen sind etwas gröſser als die der Lavandula Spica, sie riechen weniger stark aber lieblicher und sie sind es, die man am häufigsten in unsern Officinen antrifft.

Ob die alten griechischen und römischen Aerzte den gemeinen Lavendel kannten und anwendeten, ist eine sehr zweifelhafte Sache, denn wenn ihn Einige für den Pseudonardus des Plinius halten, Andere darin das Iphium desselben finden wollen und noch Andere ihn für das Cneoron oder die Casia alba des Theophrast erklären, so lassen sich gegen alle diese Annahmen wohlgegründete Einwendungen machen. Am wahrscheinlichsten ist die Ansicht des scharfsinnigen Valerius Cordus, welcher dafürhält, daſs die alten Aerzte den gewöhnlichen Lavendel nur für eine Varietät der Lavandula Stoechas L. gehalten hätten, die wie wir gesehen haben, in Griechenland die gemeinste Art ist, und da sie in Hinsicht der Stärke und Lieblichkeit des Geruchs alle übrige übertrifft, so wird es erklärlich, warum die Lavandula Spica und L. vera nicht weiter beachtet wurde.

8. *Pyrenäen-Lavendel.* Lavandula pyrenaica Dec., eine der vorigen nahe verwandte Art, so zwar, daſs der bekannte Lapeyrouse in seinem Verzeichniſs von Gewächsen die auf den Gebirgen zwischen Spanien und Frankreich vorkommen, sie unter dem Namen Lavandula Spica anführte. Sie wächst auf der östlichen Seite der Pyrenäen und unterscheidet sich von der L. vera insbesondere durch eine viel kürzere Blumenähre und sehr breite Bracteen, schmälere Blätter und hauptsächlich durch die Kelche, welche mit langen spitzen Zähnen versehen sind, während bei der L. vera und

Spica diese sehr klein und kaum bemerklich sind (dentes calicis obsoleti). Uebrigens dürfte sie dieselben Eigenschaften und Heilkräfte haben wie die vorigen und vielleicht ihnen vorzuziehen seyn, da bei den Labiaten in der Regel die schmalblättrigen Formen sich durch die Lieblichkeit ihres Geruchs auszeichnen.

II. Afrikanische Lavendel-Arten.

Es sind als solche hier noch vier Species aufzuführen, die übrigens gleich den europäischen zum Theil noch anderwärts vorkommen; alle aber sind nur auf den nördlichen Theil von Afrika und die in dessen Nähe liegenden Inseln beschränkt, während weder in den mittleren noch in den südlichen Ländern dieses Welttheils Lavendel-Arten vorkommen. Es sind aber die nachstehenden zu nennen.

9. Der barbarische Lavendel. Lavandula heterophylla Desfontaines et Viv. Diese Art scheint der Lavandula dentata am nächsten zu stehen; ihre Blätter sind linienförmig-länglich, theils am Rande ganz, theils sind sie gezähnt und mehr oder weniger tief eingeschnitten oder geschlitzt. Die Blumen stehen in walzenförmigen Aehren. Nach Sprengel kennt man das Vaterland dieser Art nicht, aber Noisette sagt ausdrücklich, daſs sie in der Barbarei oder im nördlichen Afrika wachse.

10. Der ägyptische Lavendel. Lavandula coronopifolia Poiret oder L. stricta Delille. Eine der seltensten Arten, die Sprengel folgendermaſsen characterisirt:

> L. foliis pinnatifidis scabris, laciniis linearibus integerrimis, spicis filiformibus elongatis interruptis, floribus oppositis, bracteis lanceolatis, calice brevioribus.

11. Der kanarische Lavendel. Lavandula elegans Desfont. L. abratanoides Willd. L. canariensis Miller. Eine

sehr zierliche Art, die sich leicht an ihren Blättern erkennen läſst, welche Aehnlichkeit mit denen des Stabkrautes (Artemisia Abrotanum L.) haben. Ihre Stengel werden an zwei Fuſs hoch; ihre Blätter sind gestielt, fast unbehaart, doppelt gefiedert und vielfach geschlitzt. Die blauen Blümchen stehen in einer unterbrochenen vierseitigen Aehre, welche sich zerästeln. Die Bracteen sind eiförmig, zugespitzt und gestreift.

12. *Lavendel von Madera.* Lavandula pinnata L. fil. Jacquin. Ein kleiner Strauch, dessen Stengel und gestielte vielfach eingeschnittene Blätter mit einem weiſsen Filze überzogen sind, die einzelnen Blättchen haben eine keilförmige Gestalt. Die violetten Blümchen stehen in langen dünnen Aehren in ziegeldachförmiger Ordnung.

Nur allein Lavandula Spica und vera lassen sich bei uns im freien Lande ziehen; alle übrigen müssen des Winters über in ein Orangeriehaus gebracht werden. Auffallend ist es, daſs die afrikanischen Arten alle mehr oder weniger tief eingeschnittene Blätter haben und den europäischen an Wohlgeruch nachstehen.

Ueber einige indische Farbepflanzen.

Herr Ed. Schwarz in Mühlhausen hat über mehre indische Farbestoffe Versuche angestellt. Cassablätter, Nonawurzel und Chaywurzel, die bereits Bankroft in seinem Färbebuche Bd. II. beschrieben hat.

Cassa.

Die *Cassablätter* sollen von einem hohen indischen Strauche kommen, den Bancroft als Memecylon capitellatum bezeichnet. Die gemahlenen Cassablätter sind in ihren

Digitized by Google

Eigenschaften unsern verschiedenen Sumacharten ähnlich, doch scheinen sie mehr gelbe und weniger adstringirende Theile zu enthalten. Erstere sind aber nicht so rein, daſs die Cassablätter die Quercitionrinde und letztere, die adstringirenden Theile, nicht so reichlich, daſs sie den Sumach ersetzen könnten.

In Indien werden die Cassablätter nach Bancroft, wie in Europa die Galläpfel und Sumach benutzt; besonders dienen sie, um die geölten Baumwollenzeuge für das Türkischrothfärben vorzubereiten.

Nona.

Die unter diesem Namen bekannte Wurzel ein Rubiacee aus der Gattung Guilandina (? d. R.) ist der Krappwurzel ähnlich, aber zäher und deshalb schwieriger zu pulvern. Unter den indischen Rubiaceen ist sie eine derjenigen, welche die meisten gelben Bestandtheile enthält; da diese saurer Natur sind, so muſs man die Wurzeln, ehe man sich ihrer zum Rothfärben bedient, nicht blos mit kaltem Wasser auswaschen, sondern demselben noch etwas kohlensaures Natron zusetzen. Ueberhaupt muſs es als Regel angesehen werden für alle Rubiaceen, daſs, um ihre sämmtlichen färbenden Bestandtheile auszuziehen und damit Farben zu erzielen, die der Einwirkung des Lichts widerstehen, und der Agentien, welche zum Aviviren benutzt werden, vor allen ein *vollkommen neutrales Färbebad* erforderlich ist.

Die meisten Techniker erhielten mit Anwendung der indischen Rubiaceen, weil sie dieses Grundprincip der Rothfärberei nicht kannten, um so unvollkommnere Resultate, je mehr saure Bestandtheile die von ihnen gebrauchten Wurzeln enthielten.

Man verfahre folgendermaſsen. Die bei gelinder Wärme getrockneten Nonawurzeln müssen fein zerrieben und in der Kälte mit dem funfzigfachen Gewichte reinen Wassers aus-

gewaschen werden; nachdem man sie durch ein Sieb geschlagen hat, gieſst man wieder Wasser darauf, man versetzt sie mit ungefähr dem fünften Theil ihres Gewichts basisch kohlensaurem Natron, taucht das gehörig gebeizte und gereinigte Gewebe bei einer Temperatur von 30° R. hinein und steigert die Hitze allmälig bis zum Sieden. Bei diesem Verfahren erhält man auf geölter und geheizter Baumwolle ein sehr intensives Roth, welches sich, wenn es in verschlossenem Kessel mit einer mit etwas salzsaurem Zinn vermischten Seifenauflösung behandelt wird, in ein Scharlachroth verwandelt, das dem durch Krapp hervorgebrachten Adrianopelroth sehr nahe steht.

Auf nicht geölten Baumwollenzeugen, die aber entweder mit essigsaurer Alaunerde oder mit essigsaurem Eisen, oder mit Gemengen von beiden in verschiedenen Graden gemengt sind, erhält man Schwarz, Roth, Violett und Braunroth, welche sich von den Krappfarben nur durch einen gröſseren Stich ins Gelbe unterscheiden.

Die Nonawurzel dürfte indeſs dem Krapp auch aus dem Grunde nicht vorzuziehen seyn, weil sie kaum ein Drittel von dem rothen Farbestoff enthält, wie ein Krapp mittler Qualität.

Chaywurzel (Chayaver).

Diese Pflanze gehört wie der Krapp zu der Klasse der Stellaten, und wird hauptsächlich auf den Küsten von Malabar und Coromandel auf sandigem Boden gebauet. Man bedient sich ihrer daselbst zum Rothfärben der geölten Baumwollenzeuge. Die Chaywurzel wird in Indien häufiger gebraucht als die Nonawurzel, auch nähert sie sich mehr dem Krapp als diese und hat nicht so viele saure Bestandtheile. Anstatt des basisch kohlensauren Natrons braucht man dem Färbenden nur den zwölften Theil vom Gewicht der Wurzel

gepulverte Kreide zuzusetzen, und im Uebrigen wie bei der Nonawurzel zu verfahren. Die Chaywurzel enthält aber kaum ein Viertel so viel rothen Farbestoff als ein inländischer Krapp von mittlerer Qualität, und dieses ist das Haupthindernifs, diese Rubiaceen in Europa einzuführen. Indessen verdient sie doch unter allen indischen Rubiaceen am meisten Aufmerksamkeit, weil ihre Eigenschaften denen des Avignonkrapps vollkommen analog sind, während alle andern Rubiaceen dieses Landes, obgleich reicher an Farbestoff, das saure gelbe Princip in so grofser Menge enthalten, dafs man bei uns eine nur sehr beschränkte Anwendung davon machen kann.

M u n g e e t.

Das *Mungeet* ist eine Pflanze, deren Stengel mehr Farbestoff liefert als die Wurzel, in trockenem Zustande ist sie fast so reich wie guter Avignonkrapp, enthält aber so viele gelbe und saure Bestandtheile, dafs es unmöglich ist solide Farben damit hervorzubringen. Die rothe Farbe welche man damit auf geölte Baumwollenzeuge hervorbringt, ist selbst nach dem Aviviren am Lichte so flüchtig, dafs sie, einige Tage demselben ausgesetzt, fast verschwindet. Nach Bancroft soll auf Wolle mit dem Mungeet und einer Zinnauflösung ein dem Cochenill sich näherndes Scharlachroth entstehen. (Dasselbe Resultat erhielt Dingler mit dem Pigment des Mungeet, nach seiner Methode, Scharlachroth mit Krapp zu färben. *)

Das Ouongkoudou.

Diese Wurzel enthält ⅓ — ½ so viel rothen Farbstoff als guter Avignonkrapp. Die gelben und sauren Stoffe kommen im Ouongkoudou nicht in so grofser Menge vor als im Mungeet, doch mufs man beim Färben 3o p. c. kohlensaures

*) Ist Rubia Munjista Roxb. d. Red.

Natron zusetzen, und erhält dennoch weniger solide und weniger lebhafte Farben als mit der Nonawurzel.

H a c h r o u t.

Das *Hachrout* ist eine Rubiacee, die sich weder durch ihren färbenden Gehalt noch durch ihre färbenden Eigenschaften sehr von der Nona unterscheidet.

(Auszug aus dem Bullet. de la Société industr. de Mulhuse. Nro. 23. 296; Dingl. polyt. Journ. XLV. 351.

Weitere Notizen über Chaya.

In Bezug auf die oben angeführte Chaya oder Chayaver schlieſsen wir hier noch im Auszuge einige Bemerkungen V i r e y ' s an, aus einem Auszuge im Journ. de Pharmac. XVIII. 117, wozu derselbe durch mehrere Aeuſserungen G a u l t i e r de C l a u b r y s über diesen Gegenstand veranlaſst wurde (vergl. a. a. O. 465).

Die erste obgleich unvollkommene Abbildung und Beschreibung dieser in Ostindien Ché genannten Pflanze findet sich in den Lettres édifiantes (T. XIV. p. 223. 1781). L i n n é brachte sie in Tetrandria Monogynia; nachdem aber ihre Analogie mit dem Krapp erkannt war, brachte sie J u s s i e u unter die Rubiaceen.

Die Stengel der Chaya sind vierseitig, ausgebreitet, fast glatt, wenigstens einen Fuſs lang; die Blätter linien-lanzettförmig, stehen meist zu vier entgegengesetzt; die Blüthen achselständige Büschel oder endständige Dolden; der Kelch ist glockenförmig, wie die Blume vierzähnig; die Frucht eine Capsel mit vielen kleinen Samen.

Die Wurzel ist nach R o x b u r g h von Federkielsdicke, gegen 4 Fuſs lang, ästig, wenig faserig, auſsen gelbroth, der innere holzige Theil gelb.

In Ostindien ist diese seit langer Zeit durch die Malabaren cultivirte Pflanze stärker geworden, und ihre mehr

aufgerichteten Stengel gerandet. Nicht nur die Cultur der Chaya, sondern auch deren Anwendungsart in der Färberei hat Roxburgh genau beschrieben (Flor of Coromandel I.), desgleichen auch Anderson (Transact. of the Edinb. Society. 1794. 16). Der Zusatz eines Alkalis bei Darstellung oder Fixirung des Farbestoffs ist ebenfalls nicht neu und schon von den oben genannten Autoren angegeben.

Da man der unter dem Namen Chaya montero an erhabenen Orten gesammelten Wurzel den Vorzug giebt, so ist es wahrscheinlich, daſs die Chaya in warmen geeigneten Gegenden des südlichen Europas vorkomme.

Die Oldenlandia ist der Hedyotes verwandt, deren Wurzeln ebenfalls roth färben, wie dieses überhaupt eine ausgedehnte Eigenschaft in der Familie der Rubiaceen ist. Auch hat man sie mit der von Rumph beschriebenen auf den Molukkischen Inseln wachsenden Morinde (Morinda citrifolia L., M. tinctoria Roxb.) verwechselt. Diese ist ein Strauch mit mehr als zolldicker Wurzel und wächst auf fast allen Inseln des Südmeeres. Sie liefert den Caraiben die blutrothen Farben, womit sie im Kriege ihre Haut bemalen, und womit sie ihre Schürzen und Gewebe von Maulbeerbaumringe schmücken. Die Rinde der Wurzel liefert ein festes dauerhaftes Roth und durch Zusatz von Eisensalzen ein schönes Schwarz.

Die Morinda wird um so mehr cultivirt, da ihre säuerlichen fleischigen, 2 — 4samigen Beeren genieſsbar sind.

Virey hat sowohl die braunrothe Rinde als damit gefärbte Stoffe erhalten. Die Farbe ist reicher als die von Chaja, aber nicht so brillant.

Der Familie der Rubiaceen ist wie schon bemerkt sehr reich an Farbstoffen, und auſser den bereits angeführten können wir noch die Gardenia, Policourea, Spermacoce, Geniste, Hydrophlox etc. anführen.

Korkhoree oder Solah.

So heiſst eine indische Pflanze, die ein vortreffliches Material zu leichten und kühlen Hüten abgiebt. Sie wächst in den niedern Provinzen Bengalens in Morästen mehre Fuſs tief im Wasser und wird 3 — 4 Fuſs hoch. Die einige Zoll dicken Stengel werden im October, wenn die Sümpfe beinahe ausgetrocknet sind, gesammelt und zu verschiedenen Zwecken, vorzüglich aber zu Hüten verwendet. Man schneidet sie hierzu von Auſsen nach Innen, indem man sie in der Hand dreht, mit einem groſsen breiten Messer in Stücke; dann macht man aus gespaltenen Bambusstücken oder Drath ein Gestell für den Hut, welches mit Papier überzogen wird, auf welches der Solah in Schichten von der Dicke von Oblaten aufgetragen wird, bis der Hut ½ — 1 Zoll dick geworden. Diese Hüte sind federleicht, es dringt kein Sonnenstrahl hindurch, sie sind kühl, doch nicht wasserdicht, und werden daher mit grünem Wachstaffent überzogen. Leider ist der systematische Name dieser Pflanze nicht angegeben von dem Berichterstatter; er vermuthet, sie sey dieselbe, aus welcher das chinesische Reiſspapier verfertigt werde. (Aus Mechanics Magaz. in Dingl. polyt. Journ. XLV. 233.)

Beschreibung der Huaco oder Guaco, eine berühmte Liane gegen Gifte, angewandt gegen die Cholera

von

I. I. Virey.

Auszug aus dem Journ. de Pharm. XVIII. 567.

Eine Pflanze aus der Familie der Corymbiferen, welche in der Provinz Santa-Fe und in anderen Gegenden der neuen

Republiken des mittleren ¡Amerika wächst, ist durch ihre Eigenschaften ebenso berühmt geworden als die Ajapana, welche zu derselben Abtheilung gehört.

Die Vejuco del guaco gleicht durch ihren kletternden Stengel, der sich bis zu 30 Fuſs Höhe an den Bäumen erhebt, einem Schlinggewächse; obgleich krautartig, hat sie tief eindringende Wurzeln, cylindrische, gegenüberstehende Aeste mit ovalen, gestielten, gezähnten, 5 Zoll langen und 3 Zoll breiten Blättern, die oben rauh, unten glatt sind und einen starken und widerlichen Geruch haben. Die schmutzig weiſsen Blumen sind achselständig oder bilden auch einen endständigen Corymbus. Der vierblättrige Kelch schlieſst vier hermophroditische Blümchen ein; der Limbus ist fünftheilig. Auf jedem keilförmigen Samen sitzt ein federartiger röthlicher Pappus.

Schon P. Gumilla erwähnte dieselbe unvollständig in seinem orinoco illustrado, darauf beschrieb sie Celestia Mutis *) und endlich gab Cavanilles **) eine vollständigere Kenntniſs davon; die Abbildung ist aber nur von Humboldt und Bonpland ***) mitgetheilt. Sie ist ein Eupatorium, wovon Willdenow und andere Botaniker eine Unterabtheilung der Gattung Mikania gebildet haben, welche der Carolina, Piqueria, Stevia etc. verwandt ist.

Mikania Guano (*Eupatorium* nach Lamark. und Bonpland) ist das berühmteste Gegengift gegen den Schlangenbiſs ****). Man tröpfelt den Saft in die Wunde, oder nimmt ihn innerlich, oder es ist selbst hinreichend sich damit zu reiben, um diese Schlangen, welche den Geruch verabscheuen,

*) Semanario de agricultura, tom IV. p. 397.

**) Annales de siencias naturales, tom. XVII. p. 314.

***) Plantae aequinoctiales, tom. II. p. 84, planche 108.

****) Auf Martinik wird auch Eupatorium satureyaefolium unter dem Namen *Guaco* gegen den Biſs der Schlangen angewandt.

zu vertreiben. Sie werden dadurch stumpf, was die Neger nach Erzählung mehrerer Aerzte, die Zeugen dieser Beweise waren, mit dem frischen Kraute oft versucht haben.

Die Guaco conservirt im trocknen Zustande einen weniger durchdringenden Geruch; die Bitterkeit ihres Geschmacks aber ist nicht ohne Wirksamkeit; diese Pflanze wird daher mit Recht für ein vortreffliches Stomachicum gehalten; sie tödtet die Würmer. Ihre Infusion wirkt sehr diaphoretisch und durch diese Erregung starker Schweiſse nimmt man an, daſs sie die Gifte entferne. Wegen dieser Wirkung hält man sie für sehr heilsam gegen die Cholera. Die Mikania officinalis Mart. ersetzt gewiſs in Brasilien die Cascarille und China und dessen Mikania opifera wird in denselben Gegenden mit Erfolg gegen die Krankheiten des lymphatischen Systems angewandt.

Es scheint also bewiesen, daſs die Synantheren aus der Abtheilung der Eupatorinen, wie Eupator. perfoliat. der vereinigten Staaten, fiebervertreibende oder brechenerregende oder schweiſstreibende Eigenschaften, in mehr oder weniger energischem Grade besitzen, welche auf den Haushalt bei gefährlichen Fiebern, bei Vergiftungen und bei den Bissen giftiger Schlangen wirken. Auch bei den gefährlichsten Lungenkrankheiten, Cachexien, soll sie ebenfalls wohlthätige Hülfe leisten.

Man fängt an die Guaco in Europa zu verbreiten, wie man daselbst die Ayapana eingeführt hatte. Ungeachtet der Uebertreibungen der Reisenden, verdient diese Pflanze in den passenden Umständen versucht zu werden, wie es der Dr. François der Academie der Medicin angekündigt hat. *)

*) Die Medico botanical Society in London hat kürzlich eine Quantität des Saftes von Mikania Guaco erhalten. Dieser Saft soll nicht nur gegen das Gift der Klapperschlange heilsam seyn, sondern man hat ihn auch bei Behandlung der Wasserscheu empfohlen. Hoffentlich erhalten wir später hierüber bestimmtere Nachrichten. d. Red.

Vipern in Steiermark.

1. *Coluber Berus*, deutsche Viper. 2. *Coluber amodytes*, illyrische Viper. 3. *Coluber prestes*, englische Viper. Die zweite Art ist in den Kalkklippen die häufigste; nach ihrem Biſs entstehen heftige Entzündungen. Die dritte Art greift den Menschen nur an, wenn sie gereizt ist; ihr Gift ist das gelindeste. (Med. Jahrb. des K. K. österr. Staates. Neueste Folge.)

Dritte Abtheilung.

Arzneyformeln, Therapie, und Miscellen.

Anwendung der narkotischen Pflanzen im höchst wirksamsten Zustande und leichtesten Aufbewahrung

von

C. Bischoff in Lausanne.

Es ist bekannt und leicht begreiflich, daſs alle Bereitungsarten der Arzneimittel der narkotischen Pflanzen, welche flüchtige Theile enthalten, deren alle mehr oder weniger enthalten, darin fehlerhaft sind, daſs nach der verschiedenen Bereitungsart immer mehr oder weniger von den flüchtigen Theilen verloren gehen; daſs sogar öfters der vegetabilische Organismus mehr oder weniger zerstört wird. Die Anzeigen berühmter Chemiker und Pharmaceuten, Geiger's über Conium maculatum, und anderer haben uns darüber mehrmals belehrt. Alle die vorgeschlagenen Verbesserungen der Arznei-Breitungsarten können indessen nicht jener mehr

oder minderen Zerstörung des vegetabilischen Organismus vorbeugen. Um die ganze Wirkung einer Pflanze zu erhalten, müſste man sie im natürlichen Zustande anwenden. Hierzu gelangt man aber nicht weder bei eingedickten Säften, Extracten oder Tinkturen, welche Vorsicht man auch anwende. Die zu bearbeitenden Pflanzentheile sind immer der Einwirkung der Luft oder der Wärme ausgesetzt, durch welche ihr natürlicher Organismus immer mehr oder weniger zerstört und das Gleichgewicht oder die Verbindung ihrer Urstoffe aufgehoben wird. Ueberzeugt von diesen Gründen scheint mir nichts besser zu seyn, als die Pflanzentheile mit Zucker als Conserven aufzubewahren, indem man so viel *reinen* Zucker dazusetzt, um alle Feuchtigkeit so weit aufzuheben, daſs das Präparat keiner Gährung oder anderen Veränderung unterworfen sey, wozu fünf Theile raffinirter Zucker zu einem Theil frischer Pflanzensubstanz erforderlich sind.

Ich habe diesen Versuch mit der frischen Wurzel der *Belladonna* und der Blätter des *Conii maculati* gemacht, und unsere Aerzte haben gefunden, daſs 6 Gran dieser Conserven, einen Gran von der Pflanze enthaltend, wirksamer sind als ein Gran vorsichtig getrockneter Wurzel der Belladonna oder 5 Gran *Herba cicutae.* Bei diesen habe ich beobachtet, daſs die Blattstengel weit stärker riechen als die Blätter selbst.

Es müssen diese Conserven in sehr kleinen und wohlverschlossenen Pocalen aufbewahrt werden, um sie nicht öfterem Zutritt der Luft auszusetzen.

Extractum Elaterii.

In Fällen der Wassersucht, wo ein torpider Zustand der Ausscheidungsorgane der Harnwerkzenge und des Darmkanals vorhanden war, erhielt Dr. Heineken in Bremen vom *Extractum Elaterii*, zu ⅙ — ¼ Gran, 2 — 3mal täglich genommen, gute Wirkungen.

Naphtha mercurialis.

Diese Mischung (1 = 2 Gran Sublimat in 1 Unze *Aether sulphuric.* aufgelöst) soll, nach Dr. Heineken gegen alle hartnäckige Rheumatismen gute Dienste leisten.

Cuprum ammoniatum.

Nach den Erfahrungen von Dr. Heineken zeigt dieses Präparat in Fällen von hartnäckigen trocknen Flechten eine besonders heilende Kraft. Es wird in Zimmtwasser aufgelöst (1 Drachme in 6 Unzen) und von dieser Auflösung täglich einigemal ein Eſslöffel voll genommen. (Beob. u. Erfahr. gesammelt auf dem Felde d. pract. Heilkunde vom Profess. Dr. Heinecken, Bremen bei Keiser. 1832.)

Argentum nitricum.

Dr. Fricke empfieht den Gebrauch von *Lapis infernalis* bei Verbrennungen, besonders bei tiefen, zur Verhütnng entstellender Narben. Die Brandblase wird durch einen Einstich entleert und die feuchten von Epidermis entblösten Stellen mit *Lapis infernalis* betupft; zeigt sich nach einigen Stunden oder am folgenden Tage eine oder die andere Stelle wieder feucht zon Eiter oder Serum, so muſs sogleich wie-

der betupft werden, damit immer eine trockne Kruste auf der verbrannten Stelle bleibt, unter welcher das entblöste Cortum geschützt liegt und sich ungestört überhäuten kann. (Casper's Wochenschrift f. d. ges. Heilkunde. I.)

Bereitung der isländischen Moosgallerte und einiger andern Flüssigkeiten aus bittern Pflanzen.

Professor Peretti in Rom theilt hierüber in der Gazzetta eclettica di Farmacia II. Marzo 1833. p. 87. folgende Methode mit. Das Dekokt von isländischem Moos wird mit Thierkohle behandelt, wodurch es seine Bitterkeit verliert, und dann weiter wie bekannt damit verfahren. Die Thierkohle nimmt allen Dekokten von Pflanzenstoffen ihre Bitterkeit, deren bitteres Princip nicht in einem Alkaloide besteht, so daſs man die Existenz eines Alkaloides in einer Pflanzensubstanz vielleicht dadurch erkennen kann, wenn dieselbe mit Thierkohle behandelt und ihr bitteres Princip von letzter nicht absorbirt würde*). Auf folgende Weise isolirte Peretti die bittern Theile von Wermuth, Quassia, Gentiana und ähnlichen Pflanzen. Die Dekokte wurden nämlich mit Kohle behandelt, diese ausgewaschen, getrocknet, und dann mit Alcohol digerirt. Die geistigen Tincturen werden nachher mit Zuckersaft versüſst. Einen vorzüglichen Kaffeeliquor bereitet Peretti auf folgende Weise. Gerösteter Kaffee wird mit rectificirtem reinem Spiritus in eine Blase gegeben und bei mäſsigem Feuer der Alkohol abdestillirt. Der Kaffee wird hierauf aus der Blase genommen, zerstoſsen in die Blase zurückgegeben, noch etwas Wasser hinzufügt und gekocht. Die Dekokte werden alsdann mit Thierkohle behan-

*) Ist unrichtig! Vergl. die Erfahrungen über Atropin in diesem Journal, S. 51 u. 58. d. Red.

delt, bis sie nicht mehr bitter sind. Die Kohle wird ausgewaschen, getrocknet, mit Alkohol digerirt, diese Tinctur mit dem überdestillirtem Alkohol vermischt und das Ganze mit Zuckersaft versüſst. Dieser Liquor enthält das Bittere des Kaffees zugleich mit dem Aroma. *)

Unguentum Argenti nitrici.

Bei chronischen Entzündungen der *Conjunctiva palpebr.* und *bulbi*, so wie auch Entzündung der Tarsalwände gebraucht Professor Guthrin folgende Salbe:

Argent. nitrici	Gran.	IV.
Acet. saturnin.	Gran.	V.
Axungiae . .	Unc.	I.

m. f. Ungt.

Hiervon läſst er alle 2 Tage mittelst eines hölzernen Stäbchens etwas ins Auge streichen und nach drei- oder viermaliger Anwendung des Mittels soll die Krankheit gehoben seyn. Dr. Hugh Neill hat mehre Fälle im Westminster Hospital beobachtet, welche sehr für das Mittel sprachen. (Revue médicale. Febr. 1832. 320.)

Merkurialpflaster.

Zur Bereitung eines solchen Pflasters gibt Apoth. Schmidt in Stuttgart an: Natronölseife mit salpetersaurem Quecksilber-

*) Bekanntlich hat du Burga schon vor mehren Jahren beobachtet, daſs die Bitterkeit des Gentianawurzel-Dekokts durch Behandeln mit Thierkohle zerstört werde, und Hopff hat im XXXVIII. Bande des Archivs S. 28 u. s. w. bereits eine groſse Reihe bitterer Extracte in ihrem Verhalten gegen Thierkohle in dieser Beziehung geprüft. Perettis Versuche zeigen, daſs hier von keiner Zerstörung des bittern Princips die Rede seyn kann, indem es sich nach der Behandlung der Dekokte mit Thierkohle aus dieser abscheiden läſst. d. Red.

oxydul zu zersetzen. Man erhält ein Pflaster von der Consistenz eines frisch bereiteten Seifenpflasters. Da in diesem Pflaster das Quecksilber in einem Salzzustande sich befindet, in dem gewöhnlichen Merkurialpflaster aber im metallischen Zustande, so hält Schmidt dasselbe für wirksamer als das letztgenannte. (Würtemb. med. Correspondenzbl. I. N. 24.)

Blasentafft.

Wegen der bequemen Anwendung eines Blasentaffts als Vesicatorium macht man davon in einigen Orten mehr und mehr Gebrauch.

Apotheker Ferrari zu Vigevano giebt, in der Gazzetta ecclettica di Farmacia ectc. II. März 1833, dazu folgende Vorschrift. Man läſst einige Unzen Canthariden mit Wasser einigemal auskochen, die vereinten Dekokte zur Extractconsistenz verdunsten, und zwei bis dreimal mit Alkohol von 22° B. digeriren. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Destillation von Alkohol befreit und der Rückstand zur Syrupsconsistenz gebracht. Er enthält die wirksame Substanz der Canthariden. Man spannt nun den Tafft in einen Rahmen aus, und überzieht ihn mittelst eines Pinsels zweimal mit Hausenblasenlösung, und dann fünfmal mit dem Cantharidenextract. Vor jedem neuen Ueberzug läſst man den Tafft in der Sonne oder in gelinder Wärme trocknen, und trägt endlich noch drei oder vier Ueberzüge von Hausenblasenlösung auf.

Will man den Tafft als Rubefaciens gebrauchen, so giebt man nur zwei oder drei Ueberzüge von dem geistigen Cantharidenextract, und wenn man ihn sehr wirksam machen will, so setzt man noch auf jede Unze der angewandten Canthariden, zu dem erhaltenen wässrigten Extracte, zwei

Scrupel Euphorbiumpulver, welches zugleich mit dem Extracte mit Alkohol, wie oben angegeben, behandelt wird.

Für arme Kranke und zum Gebrauch in Hospitälern kann man auch statt des Taffts baumwollene Stoffe nehmen.

Ruspinis Stypticum.

Dieses in England zu einem hohen Preise als Geheimmittel verkauft werdende Stypticum enthält nach Thomson Gallussäure, etwas Opium und schwefelsaures Zinkoxyd, die in Weingeist aufgelöst sind. Die Hauptsache bei diesem Mittel dürfte wohl die Gallussäure seyn. Nach Thomson wirkt ein kleiner Zusatz dieser Säure zu der Tinct. Uvae Ursi bei der Hämaturie vortrefflich. (The med. chir. Review. April 1831. Journal f. Chir. u. Augenheilk. von v. Gräfe u. v. Walther. XVIII. 518.

Die weisse Seife, ein wirksames Heilmittel bei Verbrennungen

von

Dr. Reisig, in Berlin.

Gewöhnliche weiſse Seife (*Sapo domesticus*) wird geschabt mit etwas Wasser zur Consistenz eines weichen Pflasters gebracht, in der Stärke eines Messerrückens auf weiche Leinewand gestrichen, und so auf die durch Verbrennung verletzten Theile und ihre nächste Umgebung sorgfältig aufgelegt. Dabei ist vorzüglich darauf zu sehen, daſs die Seife auf allen Punkten der verletzten Theile genau anliege und, wo es thunlich, durch einen zweckmäſsigen Verband in dieser Lage erhalten werde. Der erste Umband bleibt 18—24

Stunden unverändert, wenn nicht zufällige Umstände es anders erfordern, liegen. Auf diese Art wird 4 — 6, höchstens 8 Tage fortgefahren, in welcher Zeit in der Regel die bedeutendsten Verbrennungen ohne Eiterung und Narbenbildung heilen. Kleine Verbrennungen heilen schon in 2 — 3 Tagen vollständig. Sogleich nach Anwendung der Seife auf die eben angegebene Art lassen die heftigen oft unerträglichen Schmerzen nach, und sind gewöhnlich bald gänzlich verschwunden. Ist sogleich nach geschehener Verbrennung das Mittel in Anwendung gebracht, so folgt gar keine Entzündung, oder nur ein sehr geringer Grad derselben nach; ist diese jedoch schon eingetreten, so wird sie durch die Anwendung der Seife am schnellsten beseitigt. Eben so verhält es sich mit den Brandblasen, welche ebenfalls diesem Mittel, selbst bei späterer Anwendung desselben, bald weichen. (Journal d. prakt. Heilk. von Hufeland u. Osann. LXVIII. 117.)

Senega als Heilmittel bei Augenkrankheiten.

Die Senega zeigt sich nach v. Ammon bei Vereiterungen und durch chronische Entzündungen verursachte Ausschwitzungen und Auflockerungen des Auges sehr wirksam. Dieses bestätigt Dr. Schindler in Greiffenberg. Bei Hypopyen, die erst bei schon beginnender Vereiterung der Hornhaut oder schon starker Anfüllung der vordern Augenkammern mit Eiter in seine Behandlung kamen, wandte er sie mit groſsem Nutzen an. So auch bei pannöser Auflockerung der Conjunctiva nach langwierigen und vernachlässigten Ophtalmieen. Meist lieſs er die Senega mit Süſsholzwurzel zu gleichen Theilen gemischt, theilweise als Pulver nehmen, oder

wo das sehr übel zu nehmende Pulver von den Kranken nicht gut vertragen wurde, Pillen aus *Extrat. Senegae* und *Pulv. Senegae* bereitet. (v. Gräfe u. v. Walther Journ. XXX. 615.)

Cynara Scolymus.

Gegen Rheumatismen hat sich die gemeine Artischocke *(Cynara Scolymus)* sehr wirksam bewiesen. Man bereitet davon eine Tinctur, indem man 2 Pfund zerstoſsener Artischockenblätter mit 2 Pinten Weingeist maceriren läſst, und ein Extract durch Inspissiren des ausgepreſsten Saftes der Blätter und Stengel.

Auffallende Erscheinungen bringt der Gebrauch der Artischocke nicht hervor. Wirkung auf die Haut bemerkt man gar nicht. Der Harn wird oft hell, und in Quantität vermehrt, aber nicht immer; auch reizende und narkotische Wirkung zeigt sich nicht; in groſsen Dosen aber gereicht wirkt sie mehr oder minder heftig auf den Darmkanal, veranlaſst Leibschmerzen und Durchfall, und so wie dieses eintritt, hört der nachtheilige Einfluſs auf die Krankheit, gegen welche sie angewendet wird, auf. Die Dosis des Extractes ist 3 Gran, täglich zwei bis dreimal, die Dosis der Tinctur 1 bis 2 Quentchen, täglich zwei bis dreimal. In dem Norfolk- und Norwich-Hospital hat man die Cynara in vielen Fällen, wo Colchicum, China u. a. Mittel vergebens angewandt worden waren, immer mit mehr oder minder günstigem Erfolge gebraucht. (von Froriep's Notizen XXXVII. 16.)

Ueber die Wirkungen des Strychnins bei endermischer Anwendung.

(Auszug einer Abhandlung vom Batallionsarzt Dr. **Steinhausen** in Sorau. Journ. f. Chirurg. u. Augenheilk. von v. **Gräfe** und v. **Walther**. XIX. 81.)

Die Anwendung der Arzneimittel auf die von der Epidermis entblösten Haut (die *Methode endermique)*, welche, wenigstens in dieser Form von **Bally** ausging 1802 (Revue médicale, 1827, Avril), von **Lesieur** (Archives générales de Medic. 1826, Juin) und **Lambert** (Essai sur la methode endermique. Paris 1826) mehr kultivirt wurde, hat auch bei deutschen Aerzten Eingang gefunden, und unsere jetzigen Erfahrungen sind schon reich an Beispielen, welche ihren Werth verbürgen, wenn ihre Vortheile auch hin und wieder mögen überschätzt seyn.

Unter allen Mitteln, welche auf die entblöste Haut bis jetzt angewendet wurden, steht das Strychnin oben an. Von der einen Seite äuſserte es fast wunderbare Heilwirkungen; von der andern Seite aber greift es so heftig in den Organismus ein, daſs nicht selten das Leben bedrohet wird. Aus diesem zweifachen Grunde verdient es eine rege Aufmerksamkeit.

Die allgemeinen Erscheinungen, welche auf die endermische Anwendung des Strychnins folgen, sind nach **Lambert** folgende: Nach dem örtlich reizenden Effekt entstehen meistens krampfhafte Bewegungen zwei Stunden nach der Anwendung, welche, wenn sie heftiger sind, einen Kopfschmerz derjenigen Seite zum Begleiter haben, auf die das Mittel applicirt wurde; nach 6 — 12 Stunden der Dauer erfolgt Ersteifung der Extremitäten, während der Nacht sind die krampfhaften Bewegungen stärker; bedeutende Hirnaffectionen sind nicht zugegen; der Puls wird beschleunigt, die

Digitized by Google

gelähmten Theile bekommen eine erhöhete Temperatur, und fangen an stark zu transpiriren.

Lambert fing jedesmal mit ¼ — ½ Gran Strychnin an, und stieg bis zu 1 — 1½ Gran; er heilte seiner Angabe nach zweimal eine Lähmung der Hände, die nach Bleikolik entstanden war, desgleichen eine Lähmung der untern Extremitäten, hervorgegangen aus vieljähriger Epilepsie und unterdrückten herpetischen Ausschlag der Hände. Lesieur erwähnt nur einer Hemiplegie, welche durch Strychnin glücklich geheilt wurde. Es ward mit ⅓ Gran angefangen, und die Gabe bis 2 Gran erhöhet, wonach ein Anstoſs von *Tetanus* entstand, der durch *Morphium aceticum* glücklich geheilt wurde.

Im Charité-Krankenhause zu Berlin hat H. H. Richter mit reinem Strychnin mehrere Versuche angestellt (De methodo endermico etc. Dissert. Pterot. 1829). Er beobachtete dabei die oben angegebenen Erscheinungen ziemlich constant. Die Zuckungen der Extremitäten, insonderheit der gelähmten, waren des Nachts bisweilen so stark, daſs die Kranken aus dem Schlafe auffuhren; Kratzen im Halse, Uebelkeit und Brechen waren meistens zugegen. Stuhlverstopfung erfolgte immer, Harnbeschwerden selten, niemals aber Störung der Harnfunction. Richter wandte das Strychnin anfangs in Dosen von ¼ — ½ Gran an, stieg aber auf 2, ja sogar in einem Falle auf 3 Gran.

Einer der merkwürdigsten Fälle, welchen R. anführt, betrifft eine *Aphonia paralytica* bei einer hysterischen Frau von 46 Jahren, welche in Folge einer heftigen Erkältung die Stimme verloren hatte. Das Strychnin wurde unter dem Kehlkopf zu beiden Seiten des *Nervus recurrens* auf die von der Epidermis entblöste Haut gebracht, aber täglich mit beiden Seiten abgewechselt. Am neunten Tage, bis wohin 9 Gran Strychnin verbraucht waren, genas die Patientin so

weit, daſs sie ihr vollkommenes Sprachvermögen wieder erlangte. Dieser Fall ist deshalb merkwürdig, weil er auſser der Wirkungssphäre des Strychnins zu liegen scheint, indem hier nicht die Rede von einem Spinal-, sondern von einem Aste eines Cerebralnerven ist, nämlich vom *recurrens* oder vom *Maryngeus inferior*, vielleicht auch *superior*. Man muſs indeſs mit Rudolphi annehmen, daſs die inneren Kehlkopfsnerven sehr gemischten Ursprungs sind, da die Stimmnerven nicht nur mit andern Cerebralnerven (dem *Glossopharyngeus*, *Accessorius* und *Hypoglossus*), sondern auch oben und unten mit dem *Sympathicus* sich verbindet, folglich das Strychnin mittelst des Gangliensystemes, welches durch die *Nux vomica* mit angetastet wird, auf die Nerven des *Largux* einwirken kann.

Herr Dr. Steinhausen in Sorau erzählt folgenden Fall. Ein 19 — 21jähriges gesundes Mädchen war seit mehreren Jahren, ohne daſs sich eine zureichende Gelegenheitsursache nachweisen lieſs, von einer unvollkommenen Lähmung des rechten Armes befallen, wogegen vergebens alle Heilungsversuche in Anwendung gesetzt waren. Das Uebel nahm so zu, daſs die Patientin nicht die geringste Arbeit, wobei die Finger bewegt werden muſsten, verrichten konnte. Dr. St. entschloſs sich endlich zur endermischen Anwendung des reinen Strychnins. Es wurden zwei Vesicatorien gelegt, das eine auf die Gegend der obersten Rückenwirbel, das andere auf die Scapula der kranken Seite. Nach Oeffnen der Blase und Beseitigung der Oberhaut wurde Nachmittags 5 Uhr auf jede excoriirte Stelle ½ Gran *Strychninum purum* und darüber ein vielfaches Cerat gelegt. Um 11 Uhr Abends fieberte die Patientin heftig; das Gesicht war geröthet, der Körper mit kaltem Schweiſs bedeckt, die Augen glänzend; die Kranke war höchst erschöpft, Zuckungen befielen den ganzen Körper, besonders den gelähmten Arm, der sehr

heiſs war, durch starke Blutcongestionen nach dem Kopfe waren zwar die sensoriellen Functionen nicht frei geblieben, aber die Störung derselben nicht von groſser Bedeutung; was den Zustand am gefährlichsten machte, war ein Asthma, welches Erstickung zu drohen schien.

Das Strychnin wurde sogleich entfernt; die wunde Stelle war weder entzündeter noch empfindlicher, als dies bei Vesicatorien der Fall zu seyn pflegt. Zunächst wurden ableitende Klystiere verordnet, und zum innern Gebrauch verdünnter Essig, da man wegen der Congestionszufälle nicht wagen mochte Opium zu reichen. Nach einigen Stunden nahmen zwar die Erscheinungen ab, aber Schlaflosigkeit und Adynamie des Körpers dauerten mehrere Tage. Das gelähmte Glied aber zeigte eine auffallend vermehrte Stärke und Brauchbarkeit. Nach 8 Tagen wurde die Anwendung des Strychnins auf obige Weise wiederholt und dieselben Resultate erhalten, und dann ferner in Zwischenräumen von 8 — 10 Tagen damit fortgefahren. Die gefährlichen Wirkungen des Mittels traten bei jeder Wiederholung milder auf, die Heilung aber schritt so sicher fort, daſs nach zehnmaliger Anwendung die Kranke wieder stricken, dann nähen und sticken und sehr leicht schreiben konnte.

Arzneiliche Zubereitungen von Schnecken

von

Emil Mouchon,
Apotheker zu Lyon.

(Auszug aus dem Journal de Pharmacie, XIX. 182.)

Es scheint mir am angemessensten, die Schnecken in einem gewissermaſsen vitalen Zustande anzuwenden, nach Art der Austern, um das mucilaginöse Princip derselben, worin ihre

Wirksamkeit besteht, möglichst unzersetzt zu erhalten, weil sie in solchem Zustande als erweichendes und als Brust-Mittel am heilsamsten wirken.

Es ist nicht einzusehen, aus welchem Grunde man der *Helix pomatia* für den medicinischen Gebrauch ausschlieſslich den Vorzug giebt. *Helix vermicularis, H. rhodostonia* und *H. nemoralis* und im Allgemeinen alle Schnecken, welche zu den groſsen Arten gehören, sind eben so gut. Wollte man einen Unterschied dazwischen machen, so könnte dieses nur vielleicht insofern seyn, als sie als Nahrungsmittel dienen.

Es ist bekannt, daſs man die Schnecken durch ein mehr oder weniger langes Fasten von ihrem unangenehmen Geschmack, wie von den schädlichen Eigenschaften, welche einige durch zufällige von ihrer besondern Nahrung abhängige Modificationen erlitten haben können, befreiet. Hierdurch aber verlieren sie den gröſsten Theil ihrer schleimigten Materie, und überhaupt hat man selten nöthig dieses Verfahren zu beobachten.

Schnecken-Zucker, Sucre hèliciè, Saccharum heliciatum.

Schnecken von einer guten Art, 256 Stück, die ohne Gehäuse und Eingeweide wiegen	45 Unzen
Zucker	128 »
Wasser	128 »

Das Fleisch der gereinigten und zerschnittenen Schnecken wird eine Viertelstunde lang mit dem Wasser stark geschlagen, ausgedrückt und dann mit dem Zucker unter stetem Umrühren rasch zur Trockne verdampft. Das Produkt wiegt 128 Unzen. Es schmeckt angenehm; muſs in hermetisch verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Man begreift leicht, wie man von diesem Saccharolat zu jeder Jahreszeit Gebrauch machen kann.

Schnecken-Zeltchen.

Schnecken-Zucker . . .	16 Unzen
Traganth	1 Drachme
Orangenblüthenwasser . .	1½ Unzen

Man macht davon Zeltchen, das Stück zu 16 Gran.

Schnecken-Mucilago.

Schnecken	Nro. 4.
Zuckersyrup	6 Drachmen
Orangenblüthenwasser . .	2 —
Brunnenwasser	3 Unzen

Die vom Gehäuse und den Eingeweiden befreiten Schnecken werden mit dem Wasser zu Mucilago gemacht, nachher die übrigen Theile zugesetzt. Die Vorschrift ist für eine Dosis, die des Morgens genommen wird. Auch kann man diese mit mehr Zuckerwasser verdünnen und so als tägliches Getränk für den Kranken verwenden.

Schnecken-Gelée, Gelatina heliciata, Gelée hèlicié.

Groſse Schnecken . . .	Nro. 4.
Hausenblase	1 Drachme
Zuckersyrup	1 Unze
Wasser	3 Unzen

Mit 2 Unzen Wasser und den gereinigten Schnecken macht man ein Mucilago, löst die Hausenblase in der übrigen Flüssigkeit auf, mischt alles zusammen, läſst es durch ein Tuch laufen und setzt etwas Citronenölzucker zu. An einem kühlen Orte gesteht die Masse bald zu einem durchscheinenden Gelée, und kann sich auch bei + 10 bis 12° R. mehrere Tage halten.

Schnecken-Syrup.

Präparirte Schnecken Nr. 128	24 Unzen
Zuckersyrup	128 —
Brunnenwasser	64 —
Orangenblüthenwasser . . .	3 —

Digitized by Google

Man läſst den Zuckersyrup einkochen bis zum Gewicht der aus den Schnecken mit dem Wasser bereiteten Mucilago, giebt letztere zu dem kochenden Saft, gieſst durch und setzt dann das Orangenblüthenwasser zu.

Schnecken-Paste.

Traganth	1	Unze
Hausenblasen	2	—
Groſse Schnecken Nr. 64, ohne Gehäuse wiegend	12	—
Zucker	32	—
Wasser	64	—
Orangenblüthen- oder Rosenwasser	2	—

Mit dem Traganth und 28 Unzen Wasser wird in der Kälte eine Mucilago bereitet, in 15 Unzen derselben löst man in der Wärme die Hausenblase auf, gereinigt beide Flüssigkeiten und drückt sie durch ein Tuch. Mit den übrigen 32 Unzen werden die Schnecken behandelt, geschlagen und die Flüssigkeit ebenfalls durch Leinewand gedrückt.

Auf mäſsigem Feuer wird nun die erste gummihaltige Flüssigkeit unter stetem Agitiren bis zur Consistenz eines dicken Honigs gebracht und nun in kleinen Portionen der zu Schaum geschlagene Schneckenschleim zugemischt. Wenn die Paste die gehörige Consistenz hat, setzt man das aromatische Wasser hinzu, und bringt sie dann auf eine mit Stärkmehl bestreuete Marmorplatte. Sie hat fast das Ansehen der Althäpasta, ist weniger compact und muſs gegen eine feuchte Atmosphäre geschützt aufbewahrt werden. Wenn sie den zu ihrer Conservation nöthigen Grad von Kochung erlitten hat, darf sie nur 2 Pfund wiegen.

Diese sämmtlichen Präparate, mit Ausnahme des Syrups, enthalten in einer Unze das Product von zwei Schnecken.

Keines dieser Medicamente, selbst die Mucilago und Gelée, wenn dazu Schnecken gebraucht wurden, die einige Tage

einem Fasten unterworfen waren, bietet das geringste Unangenehme dar.

Der Xereswein.

Der Wein vom Xeres gehört bekanntlich zu den vorzüglicheren Sorten der feurigen spanischen Weine und wir theilen darüber nachfolgende Bemerkungen mit, im Auszuge aus den Reisen der Herren Inglis und Brooke in Spanien und Marocco.

Die Weingärten von Xeres können einen Raum von 6 engl. Quadratmeilen bedecken; sie liegen aber nicht neben einander sondern zerstreut, auf abschüssigen Hügeln. Man zieht die Stöcke dicht am Boden hin, damit der Wein dadurch mehr Hitze erhalte.

Die rechte Traube für den Xeres ist grün; erst wenn sie völlig reif und anfängt einzuschrumpfen, wird sie gepflückt. In Jahren mittler Güte fängt die Ernte am 9ten, in schlechtern Jahrgängen erst am 15ten September, nie aber später an.

Der Boden der Weingärten um Xeres ist reicher als in St. Lucar, Muerto Reale und St. Maria. In diesen Orten fängt die Weinlese früher an als in Xeres. Die Weine sind aber bleicher und haben weniger Körper und Blume als Xeres. Sie sind die geringeren Gattungen Xeres, bekannt unter den Namen Manzanilla und St. Lucar.

Bei sorgfältiger Lese häufen die Winzer die gepflückten Trauben in Körben auf, und lassen sie. unter öfterem Umwenden, 48 Stunden der Luft und Sonne ausgesetzt. Sie erhalten nun zwar eine geringere Menge Saft, aber einen bessern Wein.

Das Pressen der Trauben geschicht auf folgende Weise. Drei bis vier Männer treten dieselben mit mit Nägeln beschla-

genen groſsen Schuhen, bis kein Saft mehr ausflieſst. Die Beeren werden dann um die Schraube der Presse zu einem konischen Haufen aufgethürmt, der mit Streifen von Matten befestigt wird und nun wird gepreſst. Das Produkt dieser ersten doppelten Pressung heist *Yema*.

Die vom *Yema* übergebliebenen Schalen werden wieder unter der Presse ausgebreitet, mit Wasser begossen, getreten und gepreſst. Diese zweite Pressung heiſst *Aqua Pies*. Wenn kein Spiritus gemacht werden soll, nimmt man noch eine dritte Pressung vor; das Product wird dann *Esperigo* oder *Speriague* genannt.

Die *Aqua Pies* ist meistens besser als die *Yema*, wahrscheinlich weil die bei groſser Hitze immer dicken an Zuckerstoff reichen Häute durch das Wasser aufgeweicht werden, was man bei der zweiten Pressung zusetzt.

Die Weingärten um Xeres erfordern groſse Culturkosten und angestrengte Arbeit. Unmittelbar nach der Lese werden die Stöcke aufgerichtet, und um jeden Stock muſs eine kleine Grube gemacht werden zur Aufsammlung des Regenwassers. Nach dem ersten Regen, meistens in der ersten Hälfte des Januars, werden die Stöcke beschnitten. Später wird der ganze Boden aufgelockert und Gras und Unkraut so oft ausgerottet, als frischer Regen solches hervorbringt. Dann werden an den Wurzeln die unnützen Schöſslinge abgeschnitten, der Boden wird möglichst fein gemacht, und man steckt die Stützen ein, um die bevorstehende Ernte zu tragen. Auſser noch vielen andern mühevollen Arbeiten wird besonders auf Aufsuchung und Vernichtung der Insekten viel Fleiſs verwendet.

Der Lohn für alle Anstrengung ist aber in der Regel sicher, weil man sich unter diesem Klima auf die Witterung verlassen kann. Darum beschäftigt auch der Weinbau fast die ganze Einwohnerschaft von Xeres und St. Maria, welcher

letzter Ort noch den Vortheil hat, ein Seehafen zu seyn, weshalb hier auch mit jedem Jahr neue Weinniederlagen entstehen.

Gleich nach der Lese kömmt der *Mosto* in saubere Butten, für die Gährung läſst man 1/15 des Raums übrig. Bis zum März bleibt der Most auf der Hefe', bei offenem Spund. Wenn der Wein nach dieser ersten Gährung klar ist, wird er auf reine geschwefelte Fässer gefüllt. Im April und Mai findet die zweite Gährung statt, worauf der Wein wieder in andere nicht geschwefelte Fässer gebracht wird. Zum drittenmal wiederholt man diese Operation im September, wo die Sonnenhitze gemindert und der Wein kühler geworden ist.

Im folgenden Frühjahr kömmt der Wein wieder auf andere Fässer und wenn er schwach ist, wird ihm ein guter reiner catalonischer Spritt zugesetzt. Die dunklen Xeresweine werden dadurch gewonnen, daſs man eine Kufe hellen Xeres bis auf den fünften Theil einkochen läſst, wodurch er sich dunkelbraun färbt. Einer Kufe reinen Xeres setzt man die Hälfte dieses eingekochten Weins zu, also ein Zehntheil seiner Quantität. Der Wein, der zum Einkochen genommen wird, ist nicht von geringer Qualität, aber etwas leichter als die gewöhnliche Xerestraube, und findet sich in groſser Menge, so daſs der gemischte dunkle Xeres doch nicht theurer auskommt als der einfache helle Xereswein. Da die gemischten Weine also aus trüben Xerestrauben gewonnen sind, so kann man sie nicht für zusammengesetzte Weine halten, in der Art, wie es oft angenommen wird.

Verfälschung der Weine geschieht aber auch schon in Xeres selbst, dadurch, daſs man die guten Sorten mit Moguar vermischt. und mit einer gröſseren Menge Spritt.

Die Weinniederlagen in Xeres sind keine Keller sondern groſse Gebäude, fast Kirchen zu vergleichen, und gewaltig

hoch, in Bodegas oder Schiffe abgetheilt, die nach dem Namen eines Heiligen benannt werden. Eine Bodega enthält 2500 Fässer, die horizontal auf Balken, gewöhnlich in drei Reihen über einander liegen.

Der Aufseher eines ganzen Etablissements wird *Capalaz* genannt. Ihm ist der Ankauf der verschiedenen Weine vom Winzer, die Auswahl und Mischung derselben und das Proben des erforderlichen Spritts gänzlich überlassen.

Der Agraz.

Der *Agraz* ist ein in Spanien, besonders in Sevilla und Xeres sehr beliebtes Getränk. Er wird aus dem Saft unreifer Trauben bereitet.

Notiz über die Fabrikation des chinesischen Papiers.

Nach der Angabe vom Pater Duhalde werden dicke Bambusstämme in 5—6 Fuſs lange Stücke zerschnitten, in dünne Stäbchen gespaltet, und dann in einem sumpfigen Pfuhl eingeweicht, wo durch die bald eintretende Gährung der Zusammenhang der Fasern aufgehoben wird. Die Fasern werden mit Wasser ausgewaschen, in einer Grube ausgebreitet und mit Kalk überdeckt; nach einigen Tagen werden sie wieder herausgenommen, ausgewaschen, an der Sonne gebleicht und zuletzt in einem groſsen Kessel bis zur Umwandlung in einen flüssigen Teig gekocht.

Nach dem Verfasser eines chinesischen technologischen Werkes, welches sich in der königl. franz. Bibliothek be-

findet, wendet man zur Papierfabrikation nur dünne Bambusstämme an. Diese werden in Bündel gebunden, drei Monat lang in mit Wasser stets gefüllten Gruben geröstet, dann gewaschen, geklopft, acht Tage lang mit Kalk gekocht, dann wieder ausgewaschen und hierauf mit Aschenlauge bis zum Brei wieder gekocht.

Herr Delapierre hat aus alten Bambusröhren aus Cayenne nun ein dem chinesischen ganz ähnliches Papier bereitet. Er weichte sie drei Wochen lang in Kalkmilch, worauf sie ausgewaschen, in kleine Stücke zerspaltet und 12 Stunden lang mit Aetzlauge gekocht wurden. Hierdurch wurden die Bambusstöcke zu einem groben Teig zermalmt, welchen er auswaschen lieſs, wodurch die zum flüssigen Zustande erweichte Substanz der Knoten entfernt wurde. Der Teig wurde hierauf abwechselnd in ein saures und alkalisches Bad gebracht und zuletzt mit Chlor gebleicht.

Aus unsern Rohrarten, besonders aus *Arundo Donax*, aber auch aus *A. Phragmites*, hat Herr D. nach demselben Verfahren ein ähnliches Papier erhalten. Der aus diesen Schilfarten bereitete Zeug tropft aber so schnell ab, daſs man nicht Zeit hat, ihn gleichförmig auf der Form zu vertheilen, weshalb man eine das Wasser zurückhaltende Substanz zusetzen muſs, wozu die schleimige Rinde des Papiermaulbeerbaums sich vorzüglich eignet.

Mit der gewöhnlichen Simse, *Juncus effusus*, wurde ebenfalls ein schönes Papier bereitet.

Durch Behandlung der indischen Packpapiere zu Zucker, Salpeter u. s. w. mit Alkalien, entwickelt sich daraus ein Schleim, der die Fasern so bindet, daſs man nach dem Bleichen ein schönes festes Papier erhält.

Beim Trocknen ihres Papiers wenden die Chinesen keine Filze an, sondern legen bekanntlich Blatt auf Blatt, ohne daſs die Blätter dadurch zusammenkleben. Sie legen blos

dünne Bambusblätter dazwischen. Diese auſserordentlich geringe Klebrigkeit erhält das chinesisehe Papier vorzüglich von einem Schleime, der dem Bambuszeuge zugesetzt wird. Die Japaneser, die ihr schönes Papier aus der Rinde des Papiermanlbeerbaums bereiten, mengen unter den Zeug den Anfguſs von *Orenj*, einer Pflanze, die in ihren Blüthen mit *Malva*, in ihren Früchten mehr *Hibiscus* verwandt ist. Delapierre wandte auf ähnliche Weise den Aufguſs ans unsern Malvaceen an, erhielt indeſs noch kein genügendes Resultat.

Das chinesische Papier wird darch allmälig vermehrte Gewichte gepresst, so daſs es ein weiches und schwammigtes Gewebe behält. Dieses, verbunden mit der Feinheit der Fasern macht, daſs das chinesische Papier und seine gelungenen Nachbildungen die Abdrücke einer gravirten Kupferplatte so vorzüglich gut aufnimmt, (Auszug aus Bulletin de la Société d'encourag. December 1831, Dingler's polytechn. Journ. XLIV. 65.)

Digitized by Google